

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
AGRONOMSKI FAKULTET

USPOREDBA SVOJSTAVA PRODUKATA
PIROLIZE LJUSKI VAŽNIJIH ORAŠASTIH
PLODOVA

DIPLOMSKI RAD

Mirza Nuhbegović

Zagreb, srpanj, 2018.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
AGRONOMSKI FAKULTET

Diplomski studij:
Poljoprivredna tehnika MS - Mehanizacija

USPOREDBA SVOJSTAVA PRODUKATA
PIROLIZE LJUSKI VAŽNIJIH ORAŠASTIH
PLODOVA

DIPLOMSKI RAD

Mirza Nuhbegović

Mentor: doc. dr. sc. Vanja Jurišić

Zagreb, srpanj, 2018.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
AGRONOMSKI FAKULTET

IZJAVA STUDENTA
O AKADEMSKOJ ČESTITOSTI

Ja, **Mirza Nuhbegović**, JMBAG 0178090356, rođen 25.03.1992. u Zagrebu, izjavljujem
da sam samostalno izradio diplomski rad pod naslovom:

USPOREDBA SVOJSTAVA PRODUKATA PIROLIZE LJUSKI VAŽNIJIH
ORAŠASTIH PLODOVA

Svojim potpisom jamčim:

- da sam jedini autor ovoga diplomskog rada;
- da su svi korišteni izvori literature, kako objavljeni tako i neobjavljeni, adekvatno citirani ili parafrazirani, te popisani u literaturi na kraju rada;
- da ovaj diplomski rad ne sadrži dijelove radova predanih na Agronomskom fakultetu ili drugim ustanovama visokog obrazovanja radi završetka sveučilišnog ili stručnog studija;
- da je elektronička verzija ovoga diplomskog rada identična tiskanoj koju je odobrio mentor;
- da sam upoznat s odredbama Etičkog kodeksa Sveučilišta u Zagrebu (Čl. 19).

U Zagrebu, dana _____.

Potpis studenta

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
AGRONOMSKI FAKULTET

IZVJEŠĆE
O OCJENI I OBRANI DIPLOMSKOG RADA

Diplomski rad studenta **Mirze Nuhbegovića**, JMBAG 0178090356, naslova

**USPOREDBA SVOJSTAVA PRODUKATA PIROLIZE LJUSKI VAŽNIJIH
ORAŠASTIH PLODOVA**

obranjen je i ocijenjen ocjenom _____, dana _____.

Povjerenstvo:

potpisi:

- | | | | |
|----|------------------------------|--------|-------|
| 1. | doc.dr.sc. Vanja Jurišić | mentor | _____ |
| 2. | doc.dr.sc. Ana Matin | član | _____ |
| 3. | doc.dr.sc. Nikola Bilandžija | član | _____ |

Zahvala

Zahvaljujem se Zavodu za poljoprivrednu tehnologiju, skladištenje i transport Agronomskog fakulteta koji je omogućio provođenje svih potrebnih analiza za ovo istraživanje.

Zahvaljujem mentorici dr. sc. Vanji Jurišić na vodstvu, susretljivosti, srdačnosti, strpljenju te stručnoj pomoći kao i dr. sc. Nikoli Bilandžiji, dr. sc. Ani Matin na pruženoj pomoći i podršci tijekom studija, izvođenju ovog istraživanja te izradi rada te mag. ing. Mateji Grubor i mag. ing. Mislavu Konteku na pomoći u laboratoriju prilikom provođenja analiza. Također, zahvalu bih uputio i predstojniku „Zavoda za mehanizaciju“ prof. dr. sc. Dubravku Filipoviću odnosno „Zavoda za poljoprivrednu tehnologiju, skladištenje i transport“ prof. dr. sc. Stjepanu Pliستیću na prenesenim znanjima, iskustvu i stručnim savjetima tijekom studiranja.

Posebno se zahvaljujem svojim roditeljima, braći, sestri i djevojci na podupiranju, povjerenju i poticanju vlastitih težnji k ostvarivanju zadanih ciljeva.

Zahvaljujem i mojim kolegama s kojima sam prolazio kroz studij i konačno, velika hvala svim mojim prijateljima na nezaboravnim zajedničkim trenucima, podršci i periodu života kojeg su mi uljepšali svojim druženjem.

Ovaj rad je izrađen u okviru projekta Hrvatske zaklade za znanost, projekt 3328 „*Converting waste agricultural biomass and dedicated crops into energy and added value products – bio-oil and biochar production*”.

Sadržaj

1.	UVOD	1
1.1.	Biogoriva iz biomase	2
1.2.	Lignocelulozna biomasa	4
2.	ENERGIJA IZ BIOMASE	8
2.1.	Pirolitičke pretvorbe biomase	9
2.2.	Produkti pirolize.....	11
3.	CILJ ISTRAŽIVANJA	15
4.	MATERIJALI I METODE	15
4.1.	Materijali.....	15
4.2.	Metode	15
4.2.1.	Priprema, mljevenje i prosijavanje uzoraka	15
4.2.2.	Ogrjevna vrijednost	17
4.2.3.	Donja ogrjevna vrijednost	17
4.2.4.	Sadržaj vode	17
4.2.5.	Sadržaj pepela	18
4.2.6.	Sadržaj koksa.....	19
4.2.7.	Fiksirani ugljik	19
4.2.8.	Hlapljive tvari.....	19
4.2.9.	Ukupni ugljik, dušik, vodik i sumpor.....	20
4.2.10.	Udio kisika	20
4.2.11.	Utvrdjivanje lignoceluloznog sastava	21
5.	REZULTATI.....	22
5.1.	Sastav istraživane biomase i porozitet	22
5.2.	Fizikalno – kemijski sastav istraživane biomase	23
5.3.	Strukturalna svojstva.....	24
5.4.	CHNS analiza.....	24

5.5.	Sastav biougljena	25
6.	RASPRAVA	26
6.1.	Lignocelulozni sastav ljuski orašastih plodova.....	26
6.2.	Negorive tvari biomase ljuski orašastih plodova	27
6.2.1.	Sadržaj vode	27
6.2.2.	Sadržaj pepela	27
6.2.3.	Sadržaj koksa.....	28
6.2.4.	Sadržaj fiksiranog ugljika.....	28
6.2.5.	Sadržaj dušika	29
6.3.	Gorive tvari ljuski orašastih plodova	29
6.3.1.	Sadržaj ugljika.....	29
6.3.2.	Sadržaj vodika	30
6.3.3.	Sadržaj sumpora	30
6.3.4.	Sadržaj kisika	31
6.3.5.	Sadržaj hlapljivih tvari	31
6.4.	Ogrjevna vrijednost.....	32
6.5.	Produkti pirolize (biougljen, bioulje i rezidualni plinovi)	33
7.	ZAKLJUČAK	35
8.	LITERATURA.....	36
	Životopis	43

Sažetak

Diplomskog rada studenta **Mirze Nuhbegovića**, naslova

USPOREDBA SVOJSTAVA PRODUKATA PIROLIZE LJUSKI VAŽNIJIH ORAŠASTIH PLODOVA

Neobnovljivi izvori energije, nafta i plin, danas prevladavaju u potrošnji energije u svijetu. Njihove zalihe su u ograničenim količinama, sve su skuplji i sve više dolazi do izražaja njihov štetan utjecaj na okoliš. Obnovljivi izvori energije trebaju sve većim udjelom zamijeniti energiju iz fosilnih goriva i postati „most” do korištenja nekog drugog goriva budućnosti. Poljoprivredni ostaci i ostaci iz prerađivačke industrije imaju velik potencijal u proizvodnji energije i proizvoda dodane vrijednosti. Pod tom klasifikacijom spadaju i ostaci rezidbe hortikulturnih vrsta, u ovom slučaju ljuske važnijih orašastih plodova (lješnjak, badem, orah). Zahvaljujući novim tehnologijama, ostaci se mogu koristiti na mnogo različitih načina za dobivanje toplinske i električne energije, ali i za tekuća ili plinovita goriva. Piroliza je jedan od načina pretvorbe ovakvih ostataka u energiju. Piroliza je termokemijski postupak koji se izvodi bez prisustva kisika na temelju kojega se mogu dobiti tri različita konačna produkta – bioulje, biouglen i sintetski plin.

Cilj rada je bio utvrditi potencijal pirolize lignocelulozne biomase, odnosno ljuski orašastih plodova (lješnjaka, badema i oraha), odrediti lignocelulozni sastav odnosno usporediti goriva svojstva ukoliko se sirovina koristi za proces neposrednog izgaranja. Dobiveni rezultati ukazuju na kvalitetu i visok energetske potencijal istraživane biomase.

Ključne riječi: ljuske orašastih plodova, lješnjak, badem, orah, lignocelulozna biomasa, neposredno izgaranje, piroliza

Summary

Of the master's thesis - student **Mirza Nuhbegović**, entitled

COMPARISON OF THE PROPERTIES OF IMPORTANT SHELL NUTS PYROLYSIS PRODUCTS

Today, nonrenewable energy sources like oil and gas prevail in the world energy consumption. Their stock is in limited quantities, they are getting more and more expensive and have damaging effect on the environment. Renewable energy sources should increasingly replace energy from fossil fuels and become a "bridge" for using another fuel in the future. Agricultural residues and residues from the processing industry have great potential in energy production. Under this classification are also residues from horticultural species, in this case shells of the most important nuts. Thanks to new technologies, residues can be used in many various ways for obtaining heat and electrical energy, as well as for liquid and gaseous fuels. Pyrolysis is one of the methods of converting that kind of residues into energy. Pyrolysis is a thermochemical process carried out in the absence of oxygen that yields with three different end-products - bio-oil, biochar and syngas.

The main objective of the present study is to determine pyrolysis potential of lignocellulosic biomass, ie. shells of nuts (hazelnut, almond and walnut), lignocellulosic composition and to compare fuel properties in case the raw material is used for the process of direct combustion. The obtained results indicate high quality of the investigated biomass.

Key words: renewable sources, nut shells, hazelnut, almond, walnut, lignocellulosic biomass, indirect combustion, pyrolysis

1. UVOD

Konvencionalna goriva danas se djelomično zamjenjuju ostacima iz prerađivačke industrije te poljoprivrednim ostacima od kojih se termokemijskim procesima dalje proizvodi energija i proizvodi dodanih vrijednosti. Upotreba fosilnih goriva u većim količinama opterećena je politikom energetske neovisnosti EU, ekološkim posljedicama te samim rezervama. Neobnovljivost odnosno ograničena količina, visoka cijena i negativan utjecaj na okoliš dovode u pitanje racionalnost korištenja fosilnih goriva. Usporedno tome, rast svjetskog stanovništva te gospodarski razvoj zahtijevaju sve veću količinu pristupačne energije te se ljudi sve više okreću drugim rješenjima, odnosno obnovljivim izvorima energije (Vassilev i sur., 2010.)

Razni ostaci iz prerađivačke industrije kao i oni iz poljoprivredne koriste se kao energenti u postrojenjima pokretanima na biomasu, kojih je sve više diljem svijeta. Također, mogu osigurati sirovinu za proizvodnju energije koja se djelomično može koristiti i u prometu (druga generacija biogoriva) (EU Strategy for biofuels, 2006). Mnogo je pažnje usredotočeno na prepoznavanje prikladnih vrsta biomase koje mogu pružiti visoke energetske rezultate i zamijeniti konvencionalna fosilna goriva (Nanda et al., 2013).

Europska unija se obvezala da će do 2020. godine, takozvanom politikom 3x20, u odnosu na stanje u 1990-oj godini smanjiti emisije stakleničkih plinova za minimalno 20%, povećati energetske iskoristivost za 20% te povećati udio energije dobivene iz obnovljivih izvora za također 20% (Communication from The Commission, 2010). U sklopu zadanog cilja od 20% udjela energije iz obnovljivih izvora je 10% udjela biogoriva u transportnom sektoru. Okvir za klimatske promjene i energetske politiku Europske unije obuhvaća smanjenje emisija stakleničkih plinova za najmanje 40 % u odnosu na 1990., a za razdoblje do 2030. godine, najmanje 27 % ukupne potrošnje energije iz obnovljivih izvora te povećanje energetske iskoristivosti za najmanje 27 %. Dugoročni cilj EU-a je do 2050. znatno smanjiti emisije stakleničkih plinova i to za 80 – 95 % u odnosu na razine iz 1990., u okviru napora koji se očekuju od razvijenih zemalja kao cjeline. Republika Hrvatska je pristupom u Europsku uniju prihvatila navedene obveze (Rudolf i sur., 2014). Hrvatsku karakterizira visok potencijal za proizvodnju energije iz obnovljivih izvora. Postoje brojne prednosti razvoja sustava obnovljivih izvora energije među kojima se mogu istaknuti:

- a) crpljenje energije iz domaćih prirodnih resursa što smanjuje energetske ovisnost od drugih država;
- b) povećavanje sigurnosti energetske opskrbe te razvoj domaće proizvodnje opreme i usluga u sektoru;
- c) korištenje i razvoj tehnologija obnovljivih izvora energije ključ je za postizanje međunarodno dogovorenih obvezujućih okolišnih ciljeva (Delomez, 2012).

Prednost korištenja biomase je prije svega njena kumulativna CO₂ neutralnost, odnosno količina ugljikovog dioksida koja se emitira tijekom izgaranja je najviše jednaka količini koju biljka koristi tijekom rasta. Izgaranjem biomase smanjuje se emisija opasnih spojeva SO_x, i CH₄. Visoka dostupnost i relativno niska cijena uz potencijal zapošljavanja i otvaranja novih radnih mjesta predstavljaju prednosti ekonomske prirode. S aspekta degradiranih tala uzgoj biomase nudi održiv i jeftin način sanacije istih (Vassilev i sur., 2010.; Kisić, 2012). U svim scenarijima se predviđa značajan porast i sve važnija uloga biomase u globalnoj energetskej politici u budućnosti pogotovo s aspekta zajedničke proizvodnje toplinske i električne energije u tzv. kogeneracijskim postrojenjima.

1.1. Biogoriva iz biomase

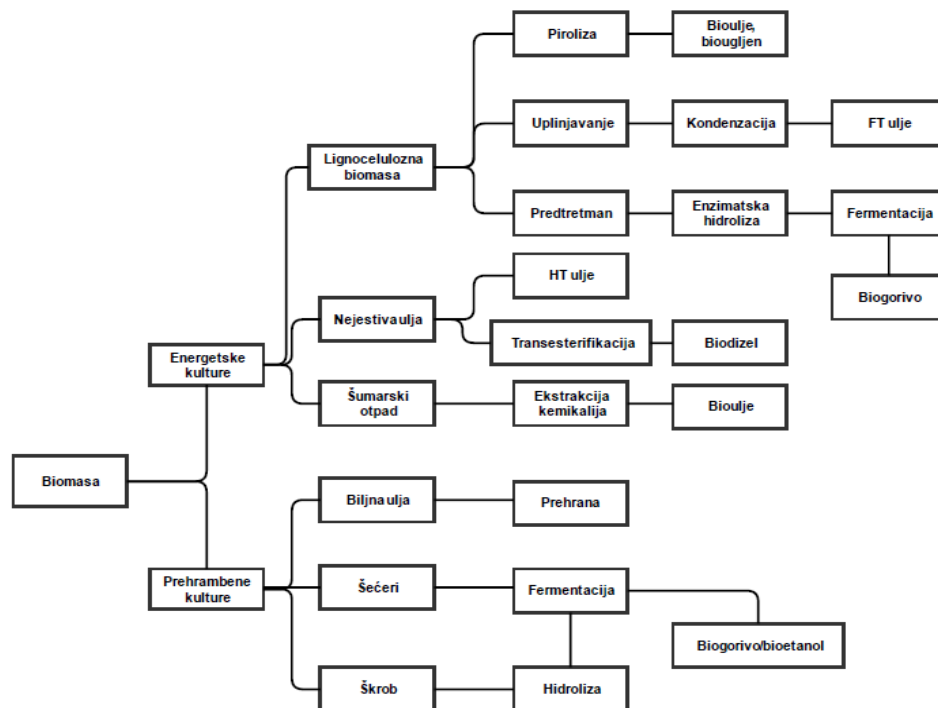
Goriva dobivena iz biomase obično su klasificirana i definirana kao (Lee i Lavoie, 2013):

- a) Biogoriva neposredno povezana s biomasom prehrambenih kultura
- b) Biogoriva proizvedena iz širokog niza različitih sirovina koje se ne koriste za prehrambeni lanac, od lignocelulozne biomase do komunalnog otpada
- c) Biogoriva koja se proizvode iz biomase algi.

Trenutno su komercijalno dostupne prve dvije generacije biogoriva (Slika 1.)

Proizvodnja i korištenje biogoriva I. generacije su već dobro poznati. Dobivaju se iz biomase kultura bogatih šećerom i/ili uljima, npr. bioetanol dobiven od kukuruza u SAD-u, bioetanol dobiven iz šećerne trske u Brazilu, biodizel iz uljane repice i slično. Njihov potencijal ispunjava tekuće opskrbne ciljeve postavljene od strane vlada s ciljem potpomaganja postizanju zamjene goriva fosilnog podrijetla, ekonomskog rasta i ublažavanja klimatskih promjena. Međutim, proizvodnja biogoriva I. generacije opterećena je sljedećim čimbenicima:

- kompeticija s prehrambenom industrijom;
- visoki troškovi proizvodnje i prerade u odnosu na konačnu cijenu, te u odnosu na naftne proizvode. Uz to često zahtijevaju državnu subvenciju;
- vrlo različite procjene neto smanjenja stakleničkih plinova nakon promjena korištenja zemljišta. Pritiskom navedenih čimbenika pobuđen je interes za biogorivima II. generacije.



Slika 1 : Procesi proizvodnje biogoriva iz biomase (Izvor : Naik i sur., 2010)

Ideja o biogorivima II. generacije pokrenuta je prije više od 30 godina te je temeljena na preradi biomase koja primarno ne služi za prehranu ljudi i životinja. Najčešće je to lignocelulozna biomasa. Sama sirovina za proizvodnju ne mora nužno biti ciljano uzgajana za biogoriva već se mogu koristiti razni nusprodukti konvencionalne i tradicionalne poljoprivrede, na primjer ratarski, šumarski ili stočarski otpaci i slično. Kao primarnu sirovinu koristi isključivo ostatke poljoprivredne proizvodnje (npr. oklasak, sijeno, slama, ljuške) odnosno sirovine lignoceluloznog sastava (celuloza, hemiceluloza i lignin). S obzirom na činjenicu da lignocelulozni ostaci predstavljaju ujedno i dragocjenu sirovinu, bitnu za očuvanje kvalitete tla, stoga su smjernice Europske komisije da se za potrebe energije uzima isključivo 30 % ostataka poljoprivredne proizvodnje. Uz poljoprivrednu i šumarsku biomasu komunalni otpad organskog sastava može također koristiti kao sirovina za proizvodnju energije te se svrstava u kategoriju biogoriva II. generacije (Scarlat i sur., 2015). Nadalje, cilja proizvodnja biomase za energiju može se ostvariti uzgojem energetskih kultura poput *Miscanthus*, divlje proso, blještac.

1.2. Lignocelulozna biomasa

Poljoprivredna lignocelulozna biomasa ima znatan energetska potencijal jer predstavlja ostatke primarne poljoprivredne proizvodnje, odnosno nusproizvode nakon dorade/prerade poljoprivrednih sirovina u prehrambenoj industriji (Krička i sur., 2014).

U lignoceluloznu biomasu pripadaju i ljuske lješnjaka (*Corylus avellana* L.), oraha (*Juglans regia* L.) i badema (*Prunus dulcis*) koje dolaze kao sastavni dijelovi njihovih plodova, a mogu se koristiti u mnogim proizvodnim procesima. Za razliku od jezgre, ljuska predstavlja biomasu visoke energetske (gorive) vrijednosti, a karakterizira ju to što ne iziskuje dodatne troškove sakupljanja i daljnje termičke dorade te se kao takva može koristiti u proizvodnji energije iz obnovljivih izvora. Gorivo je smjesa složenih kemijskih spojeva te se sastoji od gorivog dijela (gorivih tvari) i balasta (negorivih tvari). Negorive tvari predstavljaju nepoželjnu komponentu goriva i naročito su izražene kod krutih, manje kod tekućih a minimalno kod plinovitih goriva. (Matin i sur., 2013.)

Ljuske su izdržljive, biorazgradive, neotrovne, ekološki sigurne i isplative za pjeskarenje. Uzgoj lješnjaka i oraha kao najvažnijih jezgričavih voćarskih kultura u Republici Hrvatskoj u posljednje vrijeme je postao sve isplativiji, čemu su ponajprije zaslužni povoljni agroklimatski uvjeti za njihov uzgoj. Jezgre su nutritivno visoko vrijedne, dok se ljuska javlja kao nusproizvod u velikim količinama, što Hrvatskoj daje značajne potencijalne mogućnosti za proizvodnju biomase kao obnovljive vrste energije iz ovog izvora.

Tablica 1 : Procjena moguće količine orezane biomase s područja intenzivnog uzgoja u Hrvatskoj (Bilandžija i sur., 2012.)

Biomasa	Razmak sadnje (m)	Broj stabala u Hrvatskoj	Broj stabala (ha)
Orah	8,5 x 7,5	308.662	157
Lješnjak	5,5 x 3	552.066	606
Badem	6,5 x 5,5	182.280	280

Iz Tablice 1 može se zaključiti da je potencijal lignocelulozne biomase iz rezidbe važnijih orašastih plodova kao izvora obnovljive vrste energije potencijalno značajan. Kod eventualnog prikupljanja cjelokupne orezane biomase lješnjaka, oraha i badema ostvarilo bi se otprilike 1043 ha i prikupljenih ostataka s otprilike čak 1.040,008 stabala u Republici Hrvatskoj. Prema Tablici 2 ukupna količina biomase ljuski oraha u Hrvatskoj iznosi 192 kg/ha što rezultira energetska potencijalom od 3633 MJ/ha. Također, visok energetska potencijal je i u biomasi ljuski lješnjaka

gdje se sa jednog hektara prikupi oko 192 kg biomase što opet omogućava visok energetske potencijal od 5372 MJ/ha. (Bilandžija i sur., 2018.)

Tablica 2 : Procjena moguće količine orezane biomase i ljuski orašastih plodova s područja intenzivnog uzgoja u Hrvatskoj (Bilandžija i sur., 2012., Bilandžija i sur. 2018.)

	Orezana biomasa orašastih plodova			Ljuske orašastih plodova		
Biomasa	Prosjek (kg biomase po stablu)	Ukupno biomase (kg/ha)	Energetski potencijal (MJ/ha)	Proizvodni prinos (kg/ha)	Ukupno biomase (kg/ha)	Energetski potencijal (MJ/ha)
Orah	3,43	538,5	8781,01	420	192	3633
Ljeska	3,05	1.848,3	32287,68	550	277	5372
Badem	5,81	1.626,8	28678,72	-	-	-

Poljoprivredna biomasa za proizvodnju biogoriva može se podijeliti na biomasu (Bilandžija, 2015):

- ratarske proizvodnje (sijeno, slama, stabljike, kukuruzovina, oklasak, ljuske),
- voćarsko vinogradarske proizvodnje (orezani ostaci trajnih nasada),
- iz dorade i prerade poljoprivrednih sirovina u prehrambenoj industriji (komina grožđa, komina masline, komina uljarica, koštice, ljuske jezgričavog voća),
- iz povrćarstva i ukrasne hortikulture (otpad iz vrtova i parkova),
- stočarske proizvodnje (gnoj, gnojnica, klaonički otpad, otpad u ribarstvu, mesno - koštano brašno),
- kultura za proizvodnju energije na zasebno oformljenim brzorastućim nasadima (miskantus, divovska trska (*Arundo donax* L.), sirak (*Sorghum bicolor*), blještac (*Phalaris arundinacea*)).

Najvažnija svojstva lignocelulozne biomase jesu vrlo dobra čvrstoća, zapaljivost, biorazgradivost i reaktivnost (Olesen i Plackett, 1999). Lignoceluloza predstavlja jedan od najčešćih polimera u prirodi i glavnu strukturu lignocelulozne biomase te sadrži 40 % do 50 % celuloze, 25 % do 35 % hemiceluloze i 15 % do 20 % lignina (Janušić i sur., 2008). Odnos navedenih komponenti ovisi o vrsti kulture (Gray i sur., 2006), te uz njih sadrži i druge komponente, kao što su proteini, terpenska ulja, masne kiseline/estere i anorganske tvari uglavnom na bazi dušika, fosfora i kalija (Lange, 2007). U tablici 3 prikazan je sastav s aspekta gorivih svojstava različitih poljoprivrednih kultura.

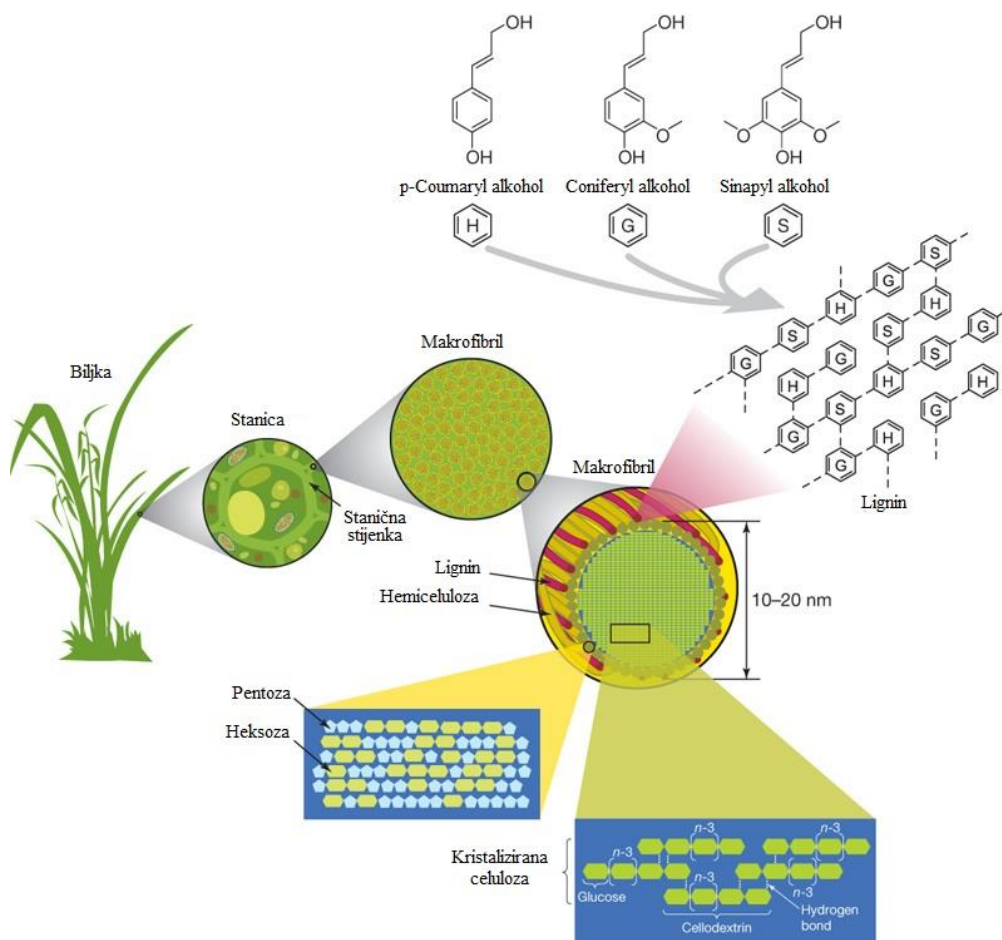
Tablica 3 : Srednje vrijednosti gorivih svojstava orezane biomase hortikulturnih poljoprivrednih kultura (Bilandžija., 2012) te fosilnih oblika (Jenkins i sur., 1998, Vassilev i sur., 2010)

	Jabuka	Kruška	Breskva	Mareli ca	Trešnja	Šljiva	Orah	Lijeska	Badem
Pepeo	1.52%	3.98%	1.59%	1.99%	2.64%	3.89%	5.39%	3.81%	3.38%
Cfix	18.25%	16.59%	17.24%	16.10%	18.30%	16,35 %	19.00 %	13.05%	13.87 %
Hlapive tvari	73.50%	73.86%	74.40%	74.42%	72.97%	73.82 %	71.43 %	78.02%	76.07 %
LHV (MJ/kg)	17.061	16.756	17.727	17.191	16.756	17.122	16.307	17.469	17.629
	Višnja	Smokva	Maslina	Vinova loza	Treset	Ugljen	Ugljen (min.)	Ugljen (max.)	Lignit
Pepeo	2.69%	5.19%	4.44%	2.12%	3.30%	19.80 %	5.00%	48.90%	31.00 %
Cfix	19.00%	16.60%	12.30%	19.01%	24.30%	43.90 %	17.90 %	70.40%	25.70 %
Hlapive tvari	71.43%	69.38%	76.07%	73.25%	57.80%	30.80 %	12.20 %	44.50%	32.80 %
LHV (MJ/kg)	17.132	15.602	16.905	17.050					

Glavna komponenta lignoceluloze (Slika 2.) je celuloza, odnosno β (1-4) lanac molekula glukoze. Vodikove veze između različitih slojeva polisaharida doprinose otpornosti celuloze na degradaciju. Hemiceluloza, druga najzastupljenija komponenta lignoceluloze se sastoji od raznih 5- i 6- ugljikovih šećera u obliku arabinoze, galaktoze, glukoze, manoze i ksiloze. Lignin se sastoji od tri glavne fenolne komponente, p-coumaryl alkohola, coniferyl alkohola te sinapyl alkohola. Sinteza lignina odvija se polimerizacijom tih komponenti te njihov omjer varira između različitih biljaka, tkiva i staničnih stijenki. Zajedno formiraju strukturu nazvanu mikrovlakna organizirana u strukturu makrovlakna koja posreduju strukturnu stabilnost stanične

stijenke (Potters i sur., 2010). Problem kod korištenja lignocelulozne biomase je lignin koji tvori čvrste fizikalne i kemijske veze s polisaharidima pa time otežava enzimatsku reakciju razdvajanja lignoceluloze. Stoga, primjena lignocelulozne biomase u proizvodnji goriva zahtjeva prethodnu obradu (Janušić i sur., 2008).

Općenito se energetska svojstva biomase mogu podijeliti u dvije skupine: makroskopske i mikroskopske. Makroskopska energetska svojstva biomase podrazumjevaju analize mjerenja ogrjevnosti, sadržaja vlage, veličinu čestica, gustoću čestica te temperaturu stapanja pepela. Mikroskopska energetska svojstva uključuju termalne, kemijsko kinetičke i mineralne podatke (Demirbas, 2004).



Slika 2 : Sastav lignoceluloze (Potters i sur., 2010)

2. ENERGIJA IZ BIOMASE

Biomasa trenutno predstavlja četvrti najveći izvor energije nakon nafte, plina i ugljena, te se od nje proizvodi oko 14 % ukupne energije godišnje s tendencijom rasta u razvijenim zemljama (Garcia i sur., 2012). Među svim obnovljivim izvorima najviše obećava, te njen uzgoj i upotreba dobivaju najviše promotivnog i subvencijskog prostora u svijetu (Field i sur, 2008). Biomasi karakterizira visok potencijal povećanja energetske sigurnosti u sredinama s niskim rezervama fosilnih goriva, mogućnost povećanja zaliha goriva za transport te samim time smanjenje neto emisije ugljika u atmosferu. Međutim, povećano iskorištavanje energije biomase također predstavlja rizik s aspekta ekologije i bioraznolikosti najčešćim gospodarenjem principom monokultura, zagađenjem površinskih i podzemnih voda polutantima u smislu sredstava za zaštitu bilja te gnojiva. Uz to bitno ograničenje je potencijalna prijetnja prehrambenoj i klasičnoj poljoprivrednoj industriji kroz kompeticije u namjeni zemljišta. Potencijalna je opasnost povećana neto emisija ugljika u atmosferu pojačanim krčenjem šuma ili proizvodnjom goriva čija tehnologija zahtijeva velike energetske inpute. Često se potencijalne opasnosti zanemaruju zbog visokih mogućnosti, stoga uz ulaganja u energiju biomase postoji potreba za aktivnim i trajnim raspravama na temu strategije balansiranja *pro* i *contra* čimbenika takve proizvodnje (Field i sur., 2008, Mckendry, 2002).

Budućnost energije dobivene iz biomase u sustavu globalne energije ovisi o složenom međudjelovanju četiri glavne grupe čimbenika: a) tehnologija pretvorbe te izgledi mogućnosti korištenja novih biljnih vrsti, sorti i mikroorganizama uz nove metode pretvorbe koje povećavaju prinos iskoristive energije; b) realni kapacitet kopnenih i vodenih ekosustava na kojima je moguća proizvodnja biomase za energiju; c) alternativni načini upotrebe energetske potencijalnih kopnenih i vodenih ekosustava te d) implikacije tehnologija proizvodnje energije iz biomase na okolišne zagađivače te nekontrolirano uvođenje invazivnih vrsti. Navedeni čimbenici trebaju biti efikasno integrirani tako da maksimalno povećaju koristi te ujedno minimalizirati negativne učinke na ekosustav i društvo (Field i sur., 2008).

Pretvorba biomase u energiju obuhvaća širok spektar različitih izvora i vrsta biomase, mogućnosti pretvorbe, načine upotrebe te tehnološke mogućnosti. U svakom slučaju potrebno je obaviti žetvu i/ili prikupljanje, transport i eventualno skladištenje prije biranja same tehnologije pretvorbe. Biomasi je moguće pretvoriti u energiju različitim procesima ovisno o vrsti i kvaliteti sirovine; željenom obliku energije; načinu upotrebe, okolišnim normama, ekonomskim mogućnostima i drugim. Najčešći odlučujući čimbenik su željeni oblik energije te vrsta i kvaliteta sirovine (McKendry, 2002).

McKendry (2002) navodi tri osnovna načina pretvorbe biomase: a) termokemijska; b) biokemijska te c) mehanička ekstrakcija s esterifikacijom. Biokemijske pretvorbe uključuju anaerobnu digestiju i alkoholnu fermentaciju, dok termokemijske uključuju izgaranje, pirolizu, uplinjavanje te likvefakciju.

Među navedenim načinima pretvorbe biomase u energiju, piroliza je kao način pretvorbe biomase u tekuće gorivo privlačila te i dalje privlači najviše zanimanja zbog svojih prednosti glede skladištenja, transporta te prilagodljivosti u upotrebi kod npr. motora s unutarnjim izgaranjem, kotlova te plinskih turbina i sl. Usporedno tome, svježju biomasu vrlo je zahtjevno i skupo skladištiti i transportirati te zbog manje homogenosti energetske karakteristika i koristiti. Pirolitička proizvodnja energenata je u ranoj fazi razvoja te treba prevladati brojne tehnološke i ekonomske barijere kako bi ušla u kompeticiju s tradicionalnim fosilnim oblicima energenata (Jahirul i sur., 2012). Cilj ove tehnologije je svakako proizvodnja visoko energetskog biougljena i bioulja koji će eventualno zamijeniti neobnovljiva fosilna goriva. Za postizanje navedenog potrebno je razviti tehnologiju pretvorbe biomase u tekuće gorivo koje je moguće koristiti u postojećim potrošačima bez daljnje obrade (Demirbas 2007, Jahirul i sur., 2012).

2.1. Pirolitičke pretvorbe biomase

Piroliza je termička razgradnja organske tvari, odnosno biomase u anaerobnim uvjetima, odnosno uvjetima bez prisustva kisika. Proces pirolize organske tvari je vrlo kompleksan te se sastoji od različitih simultanih i sukcesivnih reakcija prilikom zagrijavanja organske tvari u reaktivno neutralnom okruženju. U pojedinim oblicima pirolize termička razgradnja organske tvari započinje na 350°C – 550°C te se odvija do 700°C – 800°C u anaerobnim uvjetima (Fisher i sur., 2002). Pri tome se dugi lanci ugljika, vodika i kisika u sastavu biomase razbijaju na manje molekule u obliku plinova, kondenzirajućih para (katrana i ulja) te ugljena (Jahirul i sur., 2012). Time su glavni produkti pirolitičke obrade biomase bioulje, biougljen te rezidualni plinovi. Prilikom pirolitičkog izgaranja, biomasa niske energetske vrijednosti pretvara se u dvije faze veće energetske vrijednosti - bioulje ($\sim 17\text{MJ/kg}$); biougljen ($\sim 18\text{MJ/kg}$) te treću fazu relativno niske energetske vrijednosti – plin ($\sim 6\text{MJ/kg}$) (Laird i sur., 2009).



Slika 3 : Termokemijski proces pirolize (Izvor: vlastita arhiva)

Termolitička razgradnja generalno se odvija između 200°C i 400°C. Taj temperaturni opseg predstavlja do 95% potpune razgradnje tvari. Na temperaturi iznad 400°C započinje tzv. sekundarna piroliza. Opseg tih reakcija uglavnom se karakterizirao visokim materijalnim gubitkom te je u prošlosti bio uključen u primarni proces razgradnje. Međutim, procesi razgradnje na temperaturama iznad 400°C sadrže mnoge jedinstvene karakteristike zbog kojih se razlikuju od primarne pirolize te stoga trebaju biti tretirane zasebno. Trenutno je općenito prihvaćeno kako procese primarne pirolize definira razgradnja, dok sekundarna piroliza uključuje i proces aromatizacije (Fisher i sur., 2002).

Jahirul i sur. (2012) pirolizu ovisno o uvjetima upotrebe klasificiraju na sporu (konvencionalnu), brzu, *flash* i katalitičku pirolizu. Osnovne razlike između navedenih oblika pirolize jesu u temperatura izgaranja, brzina zagrijavanja, kvaliteta dobivenih proizvoda, vrijeme zadržavanja krutine, veličina čestica biomase i slično. U tablici 4 prikazane su navedene klasifikacije s pridruženim karakteristikama i njihovim vrijednostima.

Tablica 4 : Uobičajeni pirolitički parametri i produkti (Jahirul i sur., 2012)

Metoda	Vrijeme zadržavanja krutine (s)	Brzina zagrijavanja (°C/s)	Veličina čestica (mm)	Temp. (°C)	Produkti (%)		
					Bioulje	Biougljen	Plinovi
Spora	450–550	10	5–50	400-500	30	35	35
Brza	0.5–10	100	<1	400-650	50	20	30
<i>Flash</i>	<0.5	>500	<0.2	700-1000	75	12	13

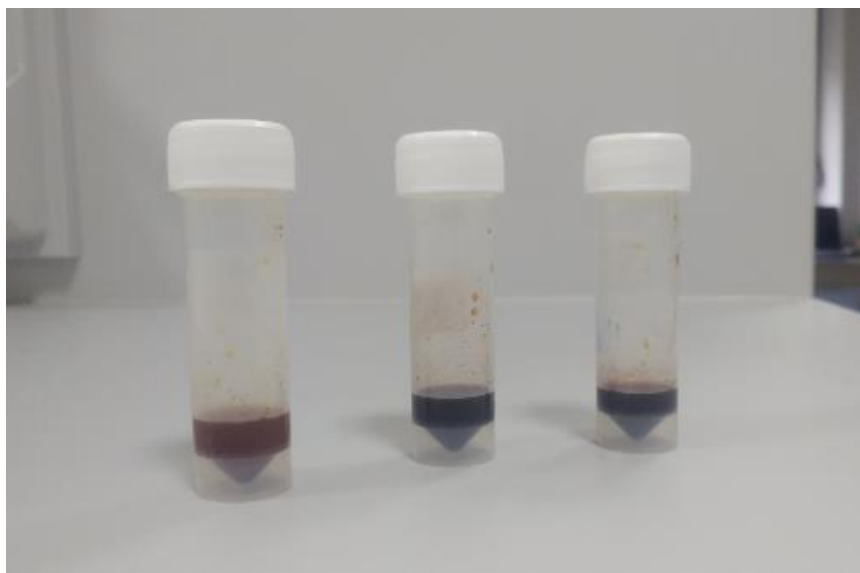
Pod sporu ili konvencionalnu pirolizu podrazumijeva se ona pirolitička aktivnost kojom se tisućama godina kroz dulji vremenski period (5-30 minuta) proizvodio primarno biougljen. Kod ovakve dugotrajnije aktivnosti, dolazi do predugog vremenskog zadržavanja para te komponente u sustavu pare nastavljaju reagirati jedna s drugom. Rezultat toga je formacija krutog ugljena te drugih tekućina. Uz to, ograničenja korištenja ovakve vrste pirolize očituju se u lošijoj kvaliteti i kvantiteti bioulja te utrošku energije (Jahirul i sur., 2012).

Kod tzv. brze pirolize biomasa se naglo zagrijava na visoku temperaturu u uvjetima bez kisika. Općenito ovakva vrsta pirolize proizvodi 60%-75% ulja i drugih tekućina, ovisno o vrsti sirovine. Tehnologija brze pirolize je trenutno vrlo popularna u procesima proizvodnje tekućih goriva te specijalnih kemikalija koje su ponekad veće dodane vrijednosti od samoga goriva. Ovo je relativno jeftina tehnologija s visokom energetsom efikasnosti te je takva proizvodnja bioulja u središtu pažnje zbog potencijalnih prednosti: obnovljiv izvor energije za motore s unutarnjim izgaranjem, plinske turbine, kotlove i veće potrošače; niska cijena te CO₂ neutralnost; upotreba sirovina druge generacije i otpada; skladištenje i transport; visoka koncentracija energije u odnosu na npr. plinove gasifikacije; mogućnost odvajanja minerala te unošenje u tlo; pretvorba u motorne aditive, goriva i razne kemikalije (Venderbosch i Prins, 2010, Jahirul i sur., 2012).

Flash piroliza je način pretvorbe biomase u kruto, tekuće i plinovito gorivo gdje udio bioulja može premašiti 75% (Demirbas, 2000). Glavno svojstvo ovog procesa je devolatizacija u inertnoj atmosferi, pri visokoj brzini zagrijavanja te visokim temperaturama (450°C-1000°C) i kratkim zadržavanjem para (<1s). Međutim, postoje razna tehnološko-biološka ograničenja, primjerice loša temperaturna stabilnost, korozivnost ulja i drugo (Jahirul i sur., 2012).

2.2. Produkti pirolize

Bioulje je tekući produkt pirolize s 40%-50% gorive vrijednosti konvencionalnih fosilnih goriva. Osnovne prednosti bioulja kao energenta su sljedeće: a) CO₂ neutralnost; b) mogućnost iskorištenja u malim i velikim postrojenjima za proizvodnju električne energije; c) jednostavno skladištenje i transport; d) potencijal iskorištenja u postojećim elektranama (Chiaramonti i sur., 2007, Balat i sur., 2009). Zbog svojih prednosti u skladištenju i transportu te zbog različitih mogućnosti primjene (npr. kod motora s unutarnjim izgaranjem, kotlova, plinskih turbina i sl.), piroliza privlači značajan znanstveni interes. Također, zbog oblika i sastava, gospodarenje i obrada lignocelulozne biomase te organskog otpada je vrlo zahtjevna uobičajenim tehnologijama pa se pirolitička obrada navedenih sirovina smatra eventualnim pravcem u daljnjim istraživanjima ovog područja (Jahirul i sur., 2012). Slika 4 prikazuje udio dobivenog bioulja iz uzoraka nakon odrađenog procesa pirolize.



Slika 4 : Bioulje (Izvor: vlastita arhiva)

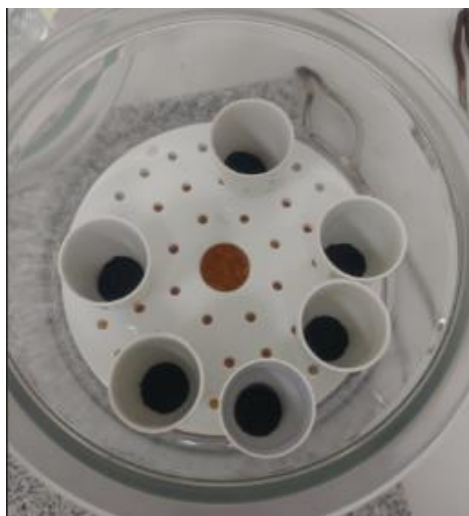
Pirolitička proizvodnja biougljena nije nova tehnologija već se ona koristila prije 5500 godina na područjima južne Europe te Bliskog istoka, te za proizvodnju katrana u starom Egiptu (Antal i Grønli, 2003, Mohan i sur., 2006). Kemijske i fizikalne karakteristike biougljena prikazanog na slici 5 znatno ovise o karakteristikama sirovine koja se upotrebljava za samu proizvodnju te o načinu na koji se proces pirolize provodi (temperatura, vrijeme, predtretman i sl.). Završni proizvod, ovisno o navedenim faktorima varira u nekoliko segmenata: udio pepela, gustoća, poroznost, veličina i distribucija pora, površina čestica, adsorpcijski kapacitet za vodu i ione, pH te uniformnost, fizička struktura i slično (Laird i sur., 2011). Sastoji se od elementarnog ugljika s vodikom, i njegov prinos u postupku pirolize najčešće iznosi od 20-26%. Može se koristiti kao čvrsto gorivo u boilerima, samostalno ili u smjesi s biomasom, za dobivanje aktivnog ugljena i u postupcima uplinjavanja za dobivanje plina bogatog vodikom koji se koristi u termičkom krekingu. Uz energetske mogućnosti iskorištavanja, postoji visok potencijal upotrebe biougljena u svrhu čuvanja ugljika na dugi period s ciljem smanjenja stakleničkih plinova (Granatstein i sur., 2009). Brza i efektivna separacija ugljena od visoke je važnosti zbog njegovih katalizatorskih karakteristika kod kondenzacije pare. Tim djelovanjem pridonosi tvorbi policikličkih aromatskih ugljikovodika (PAH-ova) tijekom pirolize, posebice pri nižim temperaturama (Jahirul i sur., 2012). Udio biougljena u produktima pirolize proporcionalan je udjelu lignina i hemiceluloze u biomasi.

Termalnom razgradnjom organske tvari dolazi do znatno manje tvorbe bioulja te kao rezidue ostaju veće količine krutog amorfnog ugljika – biougljena. Ovisno o tipu pirolize, udio biougljena u konačnom produktu iznosi između 10%-35%. Glavninu sastava biougljena čine ugljik, uz kisik, te različiti anorganski spojevi (Jahirul i sur., 2012). U tablici 5 prikazana su goriva svojstva biougljena dobivenog od različitih izvora biomase sporom pirolizom.

Tablica 5 : Goriva svojstva biougljena dobivenog sporom pirolizom. Sve vrijednosti osim gornje ogrjevnice vrijednosti - HHV su prikazane u postocima u suhoj tvari, dok je HHV prikazan u MJ/kg (Kwapinski i sur., 2010, Özçimen i Ersoy-Meriçboyu 2010, Lee i sur., 2013)

	Otpad šećerne trske	Treset	Slamnjača	Ljuska palminih koštica	Drveno deblo	Drvena kora
Hlapive tvari	9,17	14,30	6,46	12,29	12,79	18,14
Fiksirani ugljik	80,97	67,25	39,10	80,85	83,47	68,66
Pepeo	8,57	15,90	52,37	6,86	2,28	12,84
	Koštica marelice	Ljuska lješnjaka	Komina vinove loze	Ljuska keštena	Vrba	<i>Miscant hus x gigante us</i>
HHV	30,76	29,08	26,73	25,86	31,25	26,05

Biougljen je moguće upotrijebiti na različite načine, primjerice može biti zamjenski izvor energije u postojećim elektranama na ugljen. Udio sumpora u biougljenu je relativno nizak stoga nije potrebna posebna tehnologija filtriranja sumpora iz emisijskih plinova. Nadalje, emisija NO_x spojeva iz biougljena relativno je usporediva emisiji kod izgaranja drugih vrsta ugljena, stoga tehnološka prenamjena nije potrebna. Neke vrste biomase, npr. kukuruzovina, ljuska riže i *Miscanthus x giganteus* sadrže visoke koncentracije silicija u biougljenu koji se taloži na stijenkama komora za izgaranje te time skraćuje vijek trajanja tih komora (Jahirul i sur., 2012).



Slika 5 : Biougljen (Izvor : vlastita arhiva)

Treći pirolitički produkt podrazumijeva nekondenzirajuće rezidualne plinove, tzv. rezidualni plin (sintetski plin) ili engl. *syngas*. Udio plina među pirolitičkim produktima kreće se između 10%-35%, ali je moguće postići veću količinu korištenjem tzv. *flash* metode. Pirolitički plin predstavlja potencijalnu zamjenu za različite potrošače energije te komercijalni motori, primjerice dizelski ili otto motori uz jednostavne izmjene mogu biti modificirani u motore s mogućnošću korištenja plina kao goriva (Jahirul i sur., 2012).

3. CILJ ISTRAŽIVANJA

Cilja rada je utvrditi potencijal pirolize ljuski orašastih plodova (lješnjaka, badema i oraha) i usporediti goriva svojstva ukoliko se sirovina koristi za proces neposrednog izgaranja, odnosno utvrditi potencijal primjene procesa pirolize upravo s ciljem proizvodnje biouglja kao energenta i biougljena kao proizvoda dodane vrijednosti.

4. MATERIJALI I METODE

4.1. Materijali

U istraživanju je korištena biomasa sljedećih ljuski važnijih orašastih plodova:

1. Badem (*Prunus dulcis*)
2. Lješnjak (*Corylus avellana* L.)
3. Orah (*Juglans regia* L.)

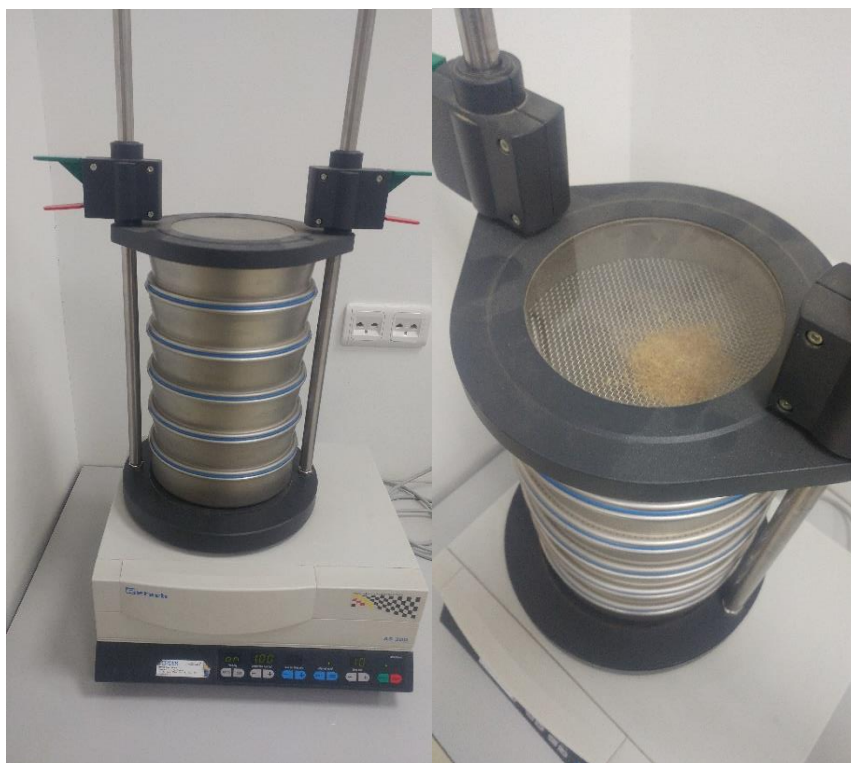
Prije samog istraživanja, navedena biomasa se usitnila u laboratorijskom mlinu (IKA Analysentechnik GmbH, Njemačka) na čestice manje veličine.

4.2. Metode

Analize sastava biomase provode se u Laboratoriju za istraživanje biomase i energetske iskoristivost u poljoprivredi, Zavoda za poljoprivrednu tehnologiju, skladištenje i transport na Sveučilištu u Zagrebu Agronomskom fakultetu. Analize biomase za potrebe definiranja njenog energetskog potencijala obuhvaćaju utvrđivanje njenih gorivih i negorivih svojstava.

4.2.1. Priprema, mljevenje i prosijavanje uzoraka

Nakon prikupljanja uzoraka, isti su osušeni na okolišnoj temperaturi, a zatim je uslijedila njihova priprema za mljevenje i usitnjavanje. Uzorci su prvo ustinjeni u laboratorijskom mlinu (IKA Analysentechnik GmbH, Njemačka) do željene veličine. Nakon što su samljeveni, uzorci su bili spremni za prosijavanje kroz sita standardnih dimenzija (Slika 6) i dobivanje konačnih količina uzoraka za daljnji rad. Čestice mljevene biomase koje su prolazile kroz sito 630 µm su korištene u procesu pirolize zbog svoje optimalne veličine čestica dok je preostali dio korišten za potrebe kemijskih analiza. Na slici 7 prikazani su uzorci spremni za sušenje.



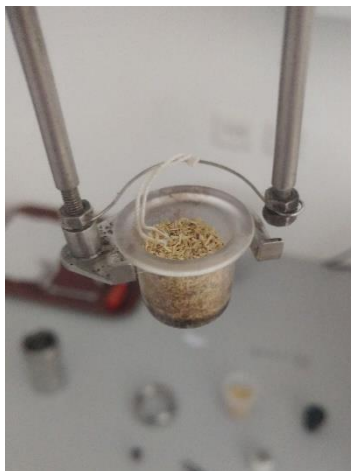
Slika 6 : Sito (Izvor : vlastita arhiva)



Slika 7 : Pripremljeni uzorci za sušenje (Izvor : vlastita arhiva)

4.2.2. Ogrjevna vrijednost

Kalorimetrija je eksperimentalni postupak za određivanje gornje ogrjevnosti (engl. *higher heating value*, HHV). Ogrjevna vrijednost određena je korištenjem standardne ISO (EN 14918:2010) metode u adijabatskom kalorimetru (IKA C200 Analysentechnik GmbH, Njemačka). U kvarcnu posudicu je odvagano 0,5 g uzorka koji je potom u kontroliranim uvjetima u kalorimetru spaljen. Gornja ogrjevna vrijednost dobivena je korištenjem IKA C200 programskog paketa. Računski se dobiva donja ogrjevna vrijednost.



Slika 8 : Pripremljen uzorak za kalorimetriju (Izvor : vlastita arhiva)

4.2.3. Donja ogrjevna vrijednost

Donja ogrjevna vrijednost (H_d) se dobiva računski:

$$H_d (\text{J kg}^{-1}) = H_g (\text{J kg}^{-1}) - \{2441.80* (\text{J kg}^{-1}) [8.936** \times H (\%)]\} / 100$$

Pri čemu je:

* Energija potrebna za isparavanje vode

**Odnos molekularne mase između H_2O i H_2

4.2.4. Sadržaj vode

Određivanje sadržaja vode provodi se sušenjem uzorka u laboratorijskom sušioniku (INKO, Hrvatska; slika 9), na temperaturi od 105°C tijekom 4 sata ili do konstantne mase, a sastoji se od utvrđivanja razlike u masi prije i poslije sušenja sukladno metodi HRN EN 18134-2:2015.



Slika 9 : Laboratorijski sušionik (Izvor : vlastita arhiva)

4.2.5. Sadržaj pepela

Pepeo je anorganski dio goriva koji ostaje nakon potpunog izgaranja. Za određivanje pepela 1,5 g uzorka se odvagane u porculanski lončić, koji se potom stavi u mufolnu peć (Nabertherm, SAD; slika 11) na temperaturu od $550 \pm 10^\circ\text{C}$ tijekom 4 sata ili do konstantne mase, sukladno standardnoj metodi HRN EN ISO 18122:2015.



Slika 10 : Sadržaj pepela (Izvor : vlastita arhiva)

4.2.6. Sadržaj koksa

Sadržaj koksa se odredio pri temperaturi od $900 \pm 10^\circ \text{C}$ u mufolnoj peći (Nabertherm, SAD), u trajanju od 5 minuta sukladno standardnoj metodi za određivanje koksa (CEN/TS 15148:2009).



Slika 11 : Mufolna peć i sadržaj koksa (Izvor : vlastita arhiva)

4.2.7. Fiksirani ugljik

Pojam fiksirani ugljik se odnosi na čvrstu frakciju koja ostaje nakon isparavanja hlapivih komponenti. Uglavnom se sastoji od ugljika, ali i određene količine vodika, kisika, sumpora i dušika. Može se odrediti računski (CEN/TS 15148:2009).

$$\text{Fiksirani ugljik (\%)} = \text{koks (\%)} - \text{pepeo (\%)}$$

4.2.8. Hlapljive tvari

Pojam hlapljivih tvari odnosi se na komponente goriva koje se oslobađaju kada se gorivo zagrijava pri visokim temperaturama, ne isključujući vodenu paru. Hlapljiva tvar sadrži zapaljive (C_xH_y plinovi, CO i H_2) i nezapaljive plinove (CO_2 , SO_2 i NO_x). Biomasa općenito ima vrlo visoki sadržaj hlapivih tvari, s vrijednostima oko 75%, ali one mogu narasti do 90%, ovisno o uzorku (Khan i sur., 2009). Zbog visokog sadržaja hlapivih tvari, biogoriva su lako zapaljiva čak i pri relativno niskim temperaturama, u usporedbi s nekim drugim fosilnim gorivima poput ugljena. Sadržaj hlapljivih tvari izračunava se računski (EN 15148:2009).

4.2.9. Ukupni ugljik, dušik, vodik i sumpor

Određivanje ukupnog dušika, ugljika, sumpora i vodika, provedeno je simultano, metodom suhog spaljivanja na Vario, Macro CHNS analizatoru (Elementar Analysensysteme GmbH, Njemačka) prema protokolima za ugljik, vodik i dušik (HRN EN ISO 16948:2015.) te sumpor (HRN EN ISO 16994:2015). Postupak se bazira na spaljivanju uzorka u struji kisika na 1150°C uz prisutnost volfram (VI) oksida kao katalizatora. Prilikom spaljivanja oslobađaju se plinovi NO_x, CO₂, SO₃ i H₂O. U redukcijskoj koloni, koja je zagrijana na 850°C, uz pomoć bakra kao redukcijskog sredstva, NO_x plinovi se reduciraju do N₂, a SO₃ plinovi do SO₂. Nastale N₂ plinove helij (plin nosioc) nosi direktno na detektor TCD (termo-vodljivi detektor). Dok ostali plinovi CO₂, H₂O, SO₂ prije dolaska na detektor prolaze kroz adsorpcijske kolone za CO₂, H₂O i SO₂.



Slika 12 : CHNS analizator s autosamplerom (Izvor : vlastita arhiva)

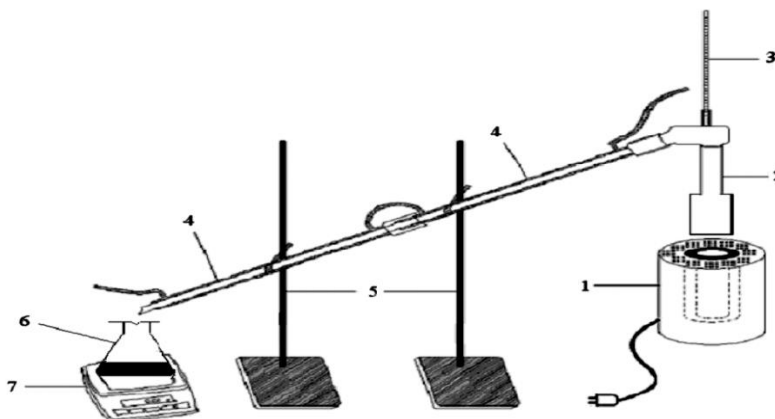
4.2.10. Udio kisika

Sadržaj kisika izračunava se računski:

$$\text{Kisik (\%)} = 100 - \text{C (\%)} - \text{H (\%)} - \text{N (\%)} - \text{S (\%)}$$

4.2.11. Utvrđivanje lignoceluloznog sastava

Određivanje udjela celuloze, hemiceluloze i lignina provedeno je modificiranom standardnom metodom ISO 5351-1:2002.



Slika 13 : Shematski prikaz laboratorijske aparature za provedbu procesa dobivanja bioulja pirolizom prema Balat i Demirbasu (2009)

Dijelovi aparature prema Balat i Demirbasu: 1) izvor topline, 2) reaktor s uzorkom, 3) termometar, 4) hladila, 5) držači konstrukcije, 6) Erlenmeyerova tikvica, 7) vaga (Balat i Demirbas, 2009)

5. REZULTATI

5.1. Sastav istraživane biomase i porozitet

U tablici 6 prikazan je udio suhe tvari u istraživanim uzorcima dok se u tablici 7 nalazi prikaz distribucije čestica ovisno o različitom porozitetu sita.

Tablica 6 : Udio suhe stvari u uzorku

UZORAK	Lješnjak (ljuska)	Orah (ljuska)	Badem (ljuska)
Udio suhe tvari (%)	94,10	91,71	93,26

Tablica 7 : Distribucija čestica istraživane biomase

	UZORAK (%)		
POROZITET SITA	LJEŠNJAK LJUSKA	ORAH LJUSKA	BADEM LJUSKA
2 mm	52,73	49,67	39,12
1,25 mm	17,16	15,26	18,06
630 µm	16,31	13,26	16,49
300 µm	4,13	12,01	13,64
160 µm	6,43	7,32	8,12
Dno	3,24	2,48	4,57

5.2. Fizikalno – kemijski sastav istraživane biomase

U tablici 8 prikazana su fizikalno – kemijska svojstva ljuski važnijih orašastih plodova kako bi se procijenio njihov energetski potencijal.

Tablica 8 : Fizikalno – kemijska svojstva ljuske lješnjaka, badema i oraha

Istraživani faktori	Suha tvar (%)	Pepeo (%)	Koks (%)	Fiksirani ugljik	Hlapive tvari	Gorive tvari	Gornja ogrjevna vrijednost (HHV)	Donja ogrjevna vrijednost (LHV)
Ljuska lješnjaka	95,19	2,26	15,32	13,06	79,87	92,93	20,87	19,53
Ljuska oraha	90,74	1,98	18,74	16,76	72,00	88,76	16,22	14,87
Ljuska badema	95,22	2,53	21,54	19,01	73,68	92,69	17,26	15,90

5.3. Strukturalna svojstva

Kako bi se utvrdila optimalna mogućnost energetskog iskorištenja ljuski važnijih orašastih plodova s obzirom na lignocelulozni sastav, u tablici 9 su prikazane su vrijednosti udjela lignina, celuloze i hemiceluloze.

Tablica 9 : Strukturalna svojstva ljuski

PARAMETRI ANALIZE	UZORAK		
	LJEŠNJAK LJUSKA	ORAH LJUSKA	BADEM LJUSKA
Strukturalna svojstva			
Celuloza (%)	51,23	59,13	56,12
Hemiceluloza (%)	19,87	13,55	16,37
Lignin (%)	26,64	25,34	24,98

5.4. CHNS analiza

U tablici 10 prikazani su udjeli kemijskih elemenata dobivenih u CHNS analizatori od kojih su CHSO gorive tvari, dok je dušik jedini negorivi element ove analize.

Tablica 10 : Udio ugljika (C), vodika (H), dušika (N), sumpora (S) i kisika (O) u uzorcima

Udio elemenata (%)	Lješnjak (ljuska)	Orah (ljuska)	Badem (ljuska)
Ugljik (C)	72,21	66,78	52,61
Vodik (H)	6,14	6,17	6,24
Dušik (N)	0,69	0,43	0,66
Sumpor (S)	0,35	0,28	0,25
Kisik (O)	20,61	26,34	40,24

5.5. Sastav biougljena

Tablica 11 prikazuje udio biougljena, bioulja i rezidualnih plinova u uzorcima istraživane biomase kao i kemijska svojstva analiziranih uzoraka biougljena.

Tablica 11 : Analiza biougljena ostataka iz prehrambene industrije nakon pirolize, udio bioulja te rezidualnih plinova

PARAMETRI ANALIZE	UZORAK		
	LJEŠNJAK LJUSKA	ORAH LJUSKA	BADEM LJUSKA
Udio biougljena (%)	28,23	32,87	26,49
Analiza fizikalno-kemijskih svojstava biougljena			
Pepeo (%)	3,08	2,89	3,59
C _{fiksirani} (%)	51,28	7,14	62,75
Hlapive tvari (%)	45,64	21,97	33,67
Gorive tvari (%)	96,92	97,11	96,41
Koks (%)	54,36	78,03	66,34
Udio bioulja (%)	53,24	52,13	50,76
Rezidualni plinovi (%)	18,53	15,00	22,75

6. RASPRAVA

U ovom istraživanju korišteni su ostaci hortikulture proizvodnje u voćarstvu, točnije ljuski najvažnijih orašastih plodova uzgojenih na području RH. Pošto svaki od istraživanih uzoraka biomase ima određene agroekološke karakteristike, tako i sami uzorci ne mogu predstavljati cijelu populaciju. Minimalnim brojem ponavljanja smo analizirali biomasu, njeno pirolitičko izgaranje te radili analizu produkata pirolize.

Različitim analizama je utvrđen sadržaj gorivih i negorivih komponenti biomase, tj. onih parametara koji utječu na energetska iskoristivost istraživane biomase. Kvalitetna energetska sirovina iz biomase podrazumijeva: nizak sadržaj vode; nizak sadržaj pepela; visok sadržaj fiksiranog ugljika; visoka gornja ogrjevnost te visok sadržaj koksa.

6.1. Lignocelulozni sastav ljuski orašastih plodova

Biomasa s višim udjelom lignina pogodnija je za proizvodnju električne ili toplinske energije procesom neposrednog izgaranja, dok je tijekom proizvodnje biogoriva druge generacije poželjan njegov što niži udio (McKendry, 2002; Hodgson i sur., 2010). Srednja vrijednost lignina u istraživanju je iznosila 25,65 % dok su Antonović i sur. (2016) dobili 32,74 % čija je srednja vrijednost lignina nešto veća od vlastitih rezultata. Celuloza ima višu koncentraciju kisika u odnosu na lignin pa je ogrjevnost celuloze manja od lignina (Lewandowski i sur., 2003). Intervali temperature termičke dekompozicije za hemicelulozu, celulozu i lignin su 150-300 °C 275-350 °C odnosno 250-500 °C (Yaman, 2004).

Za proces neposrednog izgaranja poželjan je što niži udio celuloze, a što viši u proizvodnji lignoceluloznog etanola. Prosječan postotni udio celuloze u ovome istraživanju iznosio je 55,49 % što je značajno više od 43,91 % (Antonović i sur., 2016.) te manje pogoduje u procesu neposrednog izgaranja.

Utvrđeni prosječni udio hemiceluloze u ovome radu iznosio je 16,60%. Pregledom literature utvrđeno da je hemiceluloza 21,27%. (Antonović i sur., 2016.) Usporedbom analiziranih i literaturnih podataka može se uočiti da je u ovome istraživanju utvrđena niža vrijednost hemiceluloze u odnosu na prethodno navedene literaturne navode. Kao i celuloza, hemiceluloza ima višu koncentraciju kisika u odnosu na lignin pa je ogrjevnost hemiceluloze manja od lignina stoga je poželjan niži udio hemiceluloze u biomasu u procesu sagorijevanja (Bilandžija i sur., 2016.)

6.2. Negorive tvari biomase ljuski orašastih plodova

Laboratorijskim analizama utvrđena su važnija energetska svojstva biomase tijekom energetske iskoristivosti izgaranjem biomase ljuski oraaha, lješnjaka i badema: negorive tvari (voda, pepeo, koks, fiksirani ugljik, dušik), gorive tvari (ugljik, vodik, kisik, sumpor, hlapive tvari) te ogrjevna vrijednost (gornja i donja).

6.2.1. Sadržaj vode

Voda je u gorivu nepoželjni, nesagorivi sastojak i ima izravni učinak na ogrjevnu vrijednost biomase zbog količine topline koja se troši na njeno isparavanje (Francescato i sur. 2008.). Optimalni sadržaj vode u poljoprivrednoj biomasi za sve oblike termokemijske konverzije biomase u gorivo je između 10 i 15% (Ross i sur., 2008.).

Udio vode u prethodno osušenim uzorcima analiziranih biomasa kretala se od 5,90 % kod ljuski lješnjaka, 8,29 % kod ljuski oraaha i 6,74 % kod ljuski badema. Iz rezultata je vidljivo da je sadržaj vode u biomasi ispod optimalnog što ljuske orašastih plodova čini dobrom sirovinom za proizvodnju energije. Taj udio i odnos rezultat je nekontroliranog procesa prirodnog sušenja tokom različitih vremenskih razdoblja. Svi rezultati prikazani su u odnosu na suhu tvar u istraživanoj biomasi.

6.2.2. Sadržaj pepela

Količina pepela ovisi o tipu biomase, a njegov sadržaj u biomasi poljoprivrednih kultura je veći od onog u drvnjoj biomasi, kao konvencionalnoj sirovini za process neposrednog izgaranja. Sadržaj pepela u poljoprivrednoj biomasi kreće se od 2 % do 25 %. (Jurišić i sur., 2016.) Pepeo je jedna od najbitnijih karakteristika biomase. Pepeo istodobno nastaje prirodno i tehnički iz anorganskih, organskih i plinovitih tvari prilikom sagorijevanja biomase (Vassilev i sur., 2010.) Iz tablice 8. je vidljivo da se sadržaj pepela kretao u vrijednostima od 1,98% kod ljuske oraaha, 2,26% ljuske lješnjaka i 2,53% kod ljuski badema što je nešto više od rezultata dobivenih u istraživanju Antonovića i sur. (2016.) čiji je prosjek sadržaja pepela oko 1,31%. Udio pepela istraživanim uzorcima je u “dozvoljenom” rasponu ukoliko se biomasa koristi u procesu neposrednog izgaranja, dok veće količine pepela uzrokuju stvaranje čađe i korozije u sustavima za izgaranje biomase (Biedermann i sur., 2005.).

U nacionalnom planu za znanstveno istraživanje i tehnološku inovaciju u Španjolskoj (2007.) varijabilnost udjela pepela u biomasi, objašnjava se različitim sadržajem hranjivih mineralnih tvari u tlu, od kojih se pepeo i sastoji (Si, Al, Ti, Fe, Ca, Mg, Ca, K, S i P) i klimatskim uvjetima (biljke uzgajane u semiaridnim i aridnim područjima, sadrže i veću koncentraciju silicija i aluminijski koji su osnovna komponenta pepela). S druge strane Abreu-Naranjo (2012) navodi da sastav pepela biomase ovisi o vrsti biljke, dijelu biljke (list, stabljika, kora), dostupnosti hranjiva, kvaliteti tla i gnojivima. Osim toga i vremenski uvjeti imaju značajan

utjecaj na sadržaj kalija, natrija i fosfora. Pepeo ima katalitički utjecaj na termičku razgradnju, odnosno više koncentracije pepela rezultiraju većim koncentracijama ugljena i plinova (Hodgson i sur., 2010). Pepeo biomase ima relativno nisko talište, pojava taljenja pepela tijekom toplinskog procesa uzrokuje nastanak „troske“, koja taloženjem u ložištima ili kotlovima uzrokuje smanjenje ogrjevnog vrijednosti i prijenosa topline te ukupno smanjenje učinkovitosti izgaranja (Hodgson i sur., 2010).

6.2.3. Sadržaj koksa

Dodatni parametri koji se moraju ispitati u smislu kakvoće goriva jesu koks, fiksirani ugljik i hlapljive tvari. Sadržaj koksa predstavlja ostatak suhe destilacije te što ga ima više, gorivo je kvalitetnije (Francescato i sur., 2008., Jurišić i sur. 2016.). Njegov sadržaj u istraživanim uzorcima biomase bio je 15,32% kod ljuski lješnjaka, 18,74% kod ljuski oraha i najveću vrijednost kod ljuski badema od 21,54% što nam daje prosječnu vrijednost od 18,53%. Usporedbom utvrđenih sadržaja koksa s dostupnim podacima (Bilandžija i sur., 2012.) orezane biomase orašastih plodova i ostale hortikulturne biomase u Hrvatskoj može se utvrditi da istraživani uzorci imaju približno isti sadržaj koksa kao i ostala poljoprivredna biomasa te da istraživani uzorci, s aspekta sadržaja koksa, predstavljaju dobru sirovinu za proizvodnju energije.

6.2.4. Sadržaj fiksiranog ugljika

Sadržaj fiksiranog ugljika predstavlja, uz pepeo, kruti ostatak nakon gorenja odnosno ispuštanja hlapljivih tvari, a prema (Vanloo & Koppejan, 2002) varira od 15% do 25%. Povećanjem fiksiranog ugljika (Cfix) povećava se ogrjevna vrijednost, čime se poboljšava kvaliteta biomase. On predstavlja količinu vezanog ugljika pomoću fotosinteze u biomasi (McKendry, 2002)., a njegova vrijednost dobije se računski iz prethodno provedenih analiza (Garcia i sur., 2012). Budući da su reakcije izgaranja krutine sporije od reakcija izgaranja plinova, visok sadržaj fiksiranog ugljika ukazuje da će zahtijevati duže vrijeme sagorijevanja. Usporedbom s ostalim podacima i sirovinama koje se koriste u svrhu izgaranja biomase, vrijednosti fiksiranog ugljika su se kretale oko 15 % u istraživanim košticama trešnje i višnje (Bilandžija i sur., 2012; Jurišić i sur., 2016.), 9% u istraživanim ljuskama lješnjaka (Matin i sur., 2013.), a udio fiksiranog ugljika koje su dobili Bilandžija i sur. (2012.) od 19,00 % za ljuske lješnjaka, 13.05% ljuske oraha i 13.87% kod ljuski badema, što je sukladno sa istraživanim uzorcima u rasponu od 13,06% do 19,01%. Dobiveni sadržaj fiksiranog ugljika u donjim je granicama prosječnih vrijednosti. Biomasa općenito sadrži manje fiksiranog ugljika, pri čemu je prihvatljiva razina do 20% (Garcia i sur., 2012). Fiksirani ugljik ima veliku poroznu površinu koja cijelo vrijeme oksidira, te zbog velike aktivne površine stvara i mnogo topline. Fiksirani ugljik tijekom gorenja prelazi u ugljen te gori kao kruto gorivo u sustavu izgaranja biomase (Garcia i sur., 2012, Glassman, 2008, Kreil i sur., 2010).

6.2.5. Sadržaj dušika

Dušik smanjuje ogrjevnu vrijednost biomase i ne sudjeluje u procesu izgaranja. Prilikom izgaranja biomase dio dušika se spaja s kisikom tvoreći dušične (NO_x) spojeve koji imaju negativan utjecaj na okoliš (Garcia i sur., 2012). Temeljem navedenog, manji sadržaj dušika u biomasi ima i manji utjecaj na okoliš prilikom izgaranja.

Iz tablice 10. se može vidjeti da se sadržaj dušika kreće od 0,43% kod ljuski oraha, 0,66% ljuski badema do 0,69% kod ljuski lješnjaka, što je gotovo identično vrijednostima koje navode Uzun i Yaman (2015) za ljuske oraha (0,46%). Cattolica i sur. (2016) također navode vrlo slične rezultate za udio dušika od 0,68% u ljuskama badema. Tek je nešto veća razlika u utvrđenom dušiku kod lješnjaka uspoređujući s rezultatima od 1,09% koliko su dobili Kaya i sur. (2017), a manja u usporedbi s rezultatima dobivenim u istraživanjima provedenih od strane Matin i sur. (2013) koji su dobili najveću vrijednost od 0,38% za određenu sortu lješnjaka. Demirbas (2004) navodi sadržaj dušika od 1,6% kod ljuski lješnjaka, dok su Garcia i sur. (2012) dobili manji sadržaj dušika u iznosu od 0,27% za ljusku lješnjaka, 0,22% za ljusku oraha te 0,30% za ljusku badema.

McKendry (2002) dobiva slične vrijednosti za pšenicu (0,3%) i ječam (0,4%). Veći sadržaj dušika kod pšenice dobili su Eriksson i sur. (2012) te Vassilev i sur. (2010) u razmaku od 0,7 do 0,9%. Drvo ima najmanji sadržaj dušika od 0,1% (Vassilev i sur, 2010).

Iz navedenih podataka vidljivo je da ljuske orašastih plodova imaju nizak sadržaj dušika, jednako kao i ostale sirovine korištene za izgaranje te da udio dušika u biomasi varira od 0,2% do preko 1% kako navodi Jenkins (1998). S obzirom na to da dušikovi oksidi predstavljaju primarni zagađivač atmosfere, poželjne su što niže vrijednosti dušika te su, s toga aspekta, istraživane ljuske vrlo pogodna sirovina.

6.3. Gorive tvari ljuski orašastih plodova

Od gorivih tvari istraženi su sadržaji ugljika (C), vodika (H), kisika (O), sumpora (S) i hlapivih tvari (HT). Sadržaj gorivih tvari predstavlja sadržaj svih tvari koje kada su dovedene do temperature zapaljenja, počnu lančanu oksidacijsku reakciju pri čemu nastaje oslobađanje energije, odnosno gorenje (Glassman, 2008).

6.3.1. Sadržaj ugljika

Iz tablice 10. vidljivo je da se sadržaj ugljika kreće od 52,61% kod ljuski badema, 66,78% kod oraha te 72,21% kod ljuski lješnjaka što je znatno više usporede li se sa istraživanjima Garcie i sur. (2012) koji navode da je sadržaj ugljika u biomasi orašastih plodova oko 46% za sve tri sirovine, te Uzun B.B. (2015) koji je dobio vrijednost od 47,5% za ljuske

oraha, a isto tako i Kaya i sur. (2017) sa sadržajem ugljika od 47,77% u ljuskama lješnjaka te Cattolica i sur. (2016) oko 47-48% u ljuskama badema.

Usporedivši dobivene vrijednosti sadržaja ugljika s nekim drugim literaturnim podacima, dobivene vrijednosti ugljika kod istraživane biomase orašastih plodova su veće, pogotovo ako govorimo o ljuskama lješnjaka. Demirbaş (2015) navodi postotak ugljika od 51,60% kod ljuski lješnjaka.

Ukupni sadržaj ugljika kod ljuski orašastih plodova usporediv je i sa sadržajem ugljika tradicionalno korištenih sirovina za izgaranje i proizvodnju energije. Garcia i sur. (2012) su dobili vrijednosti sadržaja ugljika kod drvene biomase, točnije biomase crne topole od 58,30% te kod drvene biomase stabla breskve od 59,59%. Sadržaj ugljika kod stabljike kukuruza je 48,26% (Matin i sur., 2016.), a kod pšenice se kreće od 46,2% do 49,4% (McKendry, 2002.; Vassilev i sur., 2010.; Eriksson i sur., 2012.; Garcia i sur., 2012.). Uspoređujući literaturne podatke s vlastitima može se uočiti da su vlastiti podaci nešto veći, a time i bolji.

6.3.2. Sadržaj vodika

Vodik se kao element u istraživanoj biomasi orašastih plodova nalazi u malim količinama. Sadržaj vodika u biomasi je oko 6% (Jenkins, 1998). Veći sadržaj vodika dovodi i do veće ogrjevne vrijednosti. U tablici 10. vidimo da se kreće se od 6,14% kod ljuski lješnjaka, 6,17% ljuski oraha te 6,24% kod ljuski badema. Kod Garcia i sur. (2012) sadržaj vodika iznosi 6,14% kod lješnjaka, 5,67% kod badema te 6,27% kod ljuski oraha. Iz navedenog, vidljivo je da je sadržaj vodika u skladu s dostupnim literaturnim podacima. Također, Uzun i sur. (2015) navode 6,39% kao rezultat sadržaja vodika u ljuskama oraha. Kaya i sur. (2017) navode vrijednosti od 5,82% u ljuskama lješnjaka, a Cattolica i sur. (2016) oko 5,50% u ljuskama badema.

Garcia i sur. (2011) su za biomasu ljuski kestena dobili nešto niže vrijednosti vodika od 5,17% i kod ljuski pistacija 5,16% te nešto više kod ljuske kikirikija gdje je sadržaj vodika iznosio od 6,40%. Literaturni podaci pokazuju vrlo slične vrijednosti kod svih istraživanih sirovina sa sadržajem vodika u prosjeku od 6% što je i očekivan rezultat. Garcia i sur., (2011) navode da manji sadržaj vodika u usporedbi sa visokim sadržajem ugljika u biomasi ima manji utjecaj na njenu visoku ogrjevnu vrijednost (HHV).

6.3.3. Sadržaj sumpora

Osim dušika (N) i sadržaj sumpora (S) također utječe na emisije nepoželjnih plinova (NO_x i SO₂) pri izgaranju biomase (Garcia i sur., 2012) pa je stoga poželjno da biomasa ima niže koncentracije istih. Sumpor (S) je najmanje zastupljen element te se on u biomasi obično nalazi u tragovima. Udio sumpora bio je u rasponu od 0,25% kod ljuski badema do 0,35% kod ljuski lješnjaka. Dobivene vrijednosti su nešto više nego što je naveo Demirbaş (2005) koji je utvrdio da ljuska lješnjaka sadrži 0,04% sumpora (S) te od Garcia i sur. (2012) koji navode

sadržaj sumpora kod ljuski oraha od 0,10%, lješnjaka 0,16% te ljuski badema 0,22% . Većina biomase goriva ima sadržaj sumpora manji od 0,2%, uz nekoliko izuzetaka od 0,5% -0,7% (Demirbas 2004). Sumporni oksidi (SOx) nastali tijekom sagorijevanja, značajno doprinose onečišćenju čestica i kiseloj kiši. Budući da biomasa ima zanemariv sadržaj sumpora, njezino sagorijevanje ne pridonosi značajnoj emisiji sumpornih oksida (Parmar., 2017).

6.3.4. Sadržaj kisika

Prisutnost kisika u gorivu je nepoželjna jer on može doprinijeti u izgaranju zamjenjujući udio kisika iz zraka, neophodnog za izgaranje (Vasillev i sur., 2010). Tijekom sagorijevanja biomase, kisik iz atmosfere kombinira se s ugljikom u biomasu za proizvodnju CO₂ i vode. Proces je stoga ciklički jer je tada ugljični dioksid dostupan za proizvodnju nove biomase (Parmar., 2017.) iz čega se može zaključiti kako je dodatni kisik u gorivu nepoželjan. Koncentracija kisika ima snažan utjecaj na ogrjevnju vrijednost koja se usporedno smanjuje s povećanjem koncentracije kisika (Hodgson i sur., 2010). Iz tablice 10. vidljivo je da je sadržaj kisika najniži kod ljuski lješnjaka i to 20,61% a čak dvostruko veći udio kisika je prisutan kod ljuski badema. Garcia i sur. (2012) navode sadržaj kisika manji od navedenih vrijednosti, u iznosu od 45,64% kod ljuski lješnjaka, ljuski badema 47,20% te kod ljuski oraha vrijednost kisika od 46,44%. Uspoređujući s ostalim literaturnim podacima, Cattolica i sur. (2016), Uzun i sur. (2015) i Kaya i sur. (2017) koji su također dobili vrijednosti iznad 40% za sadržaj kisika, može se uočiti da je utvrđeni sadržaj kisika značajno manji od utvrđenih literaturnih vrijednosti, a samim time i povoljniji u pogledu izgaranje biomase.

6.3.5. Sadržaj hlapljivih tvari

Tijekom procesa gorenja, biomasa se razgrađuje na hlapive plinove i kruti ostatak kada se goriva zagrijevaju pri visokim temperaturama. Za biomasu je tipično da ima visok postotak hlapivih tvari, do 80 %, ali one mogu narasti do 90%, ovisno o uzorku (Khan i sur., 2009). Također, kod goriva koja imaju visoki sadržaj hlapivih tvari dolazi do naglog oslobađanja energije pri manjim temperaturama te stoga imaju manju energetska vrijednost (Quaak i sur. 1999). Hlapive tvari se sastoje od zapaljivih ugljikovodika, ugljikovog monoksida ili vodika, nezapaljivog ugljikovog i sumpornog dioksida te dušikovih oksida (Khan i sur., 2009). Zbog visokog sadržaja hlapivih tvari, biogoriva su lako zapaljiva čak i pri relativno niskim temperaturama, u usporedbi s nekim drugim fosilnim gorivima poput ugljena. Iz tablice 8. je vidljivo da se sadržaj hlapivih tvari u istraživanim uzorcima kretao od 72,00 kod ljuski lješnjaka, 73,68% ljuski badema i 79,87% kod ljuski oraha što ih čini vrlo dobrim sirovinama za izravno sagorijevanje. Analizirane vrijednosti hlapivih tvari su u očekivanim rasponima te su usporedivi s literaturnim vrijednostima koje su utvrdili Bilandžija i sur. (2012) od 69,38% do 78,02, (V. Jurišić i sur. 2016.) 67,47% do 74,25%, Garcia i sur. (2012) od 79%, Vassilev i sur. (2010) od 71,9% te McKendry (2002) od 66,8%.

6.4. Ogrjevna vrijednost

Jedno od najvažnijih svojstava koja karakterizira gorivo je njegov energetska sadržaj. Standardna mjera energetskog sadržaja goriva je njegova toplinska vrijednost (HHV – *Higher Heating Value*), koja se ponekad naziva kalorijska vrijednost ili toplina izgaranja. Ogrjevna vrijednost dobiva se potpunim sagorijevanjem jedinice volumena krutog goriva u kalorimetru - bombi pod pažljivo definiranim i kontroliranim uvjetima. Ogrjevna vrijednost biomase je pokazatelj kemijski vezane energije u njoj, koja se pretvara u toplinsku energiju kroz proces izgaranja, te je jedno od najvažnijih svojstava biomase, kada je u pitanju dizajn izračuna ili numeričke simulacije sustava toplinske pretvorbe za biomasu (Krička i sur., 2010). Ogrjevna vrijednost kao parametar predstavlja količinu energije koja se može dobiti izgaranjem određene količine neke biomase (Garcia i sur., 2012) tj. ogrjevna vrijednost je mjera za određivanje sadržaja energije u gorivu (Jenkins i sur., 1998.) Dio energije koji se otpušta tijekom procesa izgaranja troši se na isparavanje vode te se iz tog razloga smatra gubitkom topline (Francescato i sur., 2008.) U istraživanim uzorcima ona iznosi 20,87 MJ/kg kod ljuski lješnjaka, 16,22 MJ/kg kod ljuski oraha te 17,26 MJ/kg kod ljuski badema te se sa prosječnom vrijednošću od 18,11 MJ/kg predstavlja vrlo kvalitetan izvor energije. Uzevši u obzir dostupne podatke za poljoprivrednu biomasu (Jenkins i sur., 1998.; Bilandžija i sur., 2012.; Jurišić i sur. 2016.), može se utvrditi da koštice trešnje i višnje imaju višu ogrjevnju vrijednost te stoga predstavljaju nešto bolji izvor energije od ljuski orašastih plodova, ali čija je energetska vrijednost i dalje potencijalna i sukladna sa ranije navedenim literaturnim podacima te ostalim sirovinama orezane biomase. Usporedbe radi, ogrjevna vrijednost smeđeg ugljena, koji se često upotrebljava kao gorivo u termoelektranama, je oko 5- 6 MJ/kg veća od ogrjevnju vrijednosti istraživanih sirovina. Promatrane razlike za HHV su povezane s rezultatima za elementarnu analizu, u kojoj su ljuske lješnjaka imale najviši udio ugljika i vodika (Palm i sur., 2017.) Kao što je prethodno navedeno ljuske lješnjaka su imale najveći HHV 20,87 MJ/kg što predstavlja najveći potencijal za proizvodnju energije. Donja ogrjevna vrijednost (LHV – *Lower Heating Value*) označava sadržaj energije goriva bez kondenzacijske topline vodene pare sadržane u ispušnim plinovima tijekom izgaranja. Uvijek je manja od gornje ogrjevnju vrijednosti, ali predstavlja jedan od temeljnih parametara za klasifikaciju same biomase (Jenkins i sur., 1998.; Holtz, 2006). Najveća vrijednost LHV dobivena je kod ljuski lješnjaka u vrijednosti od 19,53 MJ/kg što je više u odnosu na rezultate koje su dobili Bilandžija i sur. (2012.) u iznosu od 17,469 MJ/kg. Isti autori navode rezultate donje ogrjevnju vrijednosti za ljuske oraha od 16,307 MJ/kg te ljuske badema 17,629 MJ/kg što je u ovim slučajevima više u odnosu na dobivene rezultate donjih ogrjevnju vrijednosti oraha (14,87 MJ/kg) i badema (15,90 MJ/kg). Rezultati ovog istraživanja pokazuju relativno dobre donje ogrjevnju vrijednosti istraživane biomase. Hodgson i sur. (2010) tvrde da su uzrok varijacija u donjoj ogrjevnju vrijednosti kod biomase uglavnom varijacije u sastavu stanične stijenke i koncentracije vode i pepela.

6.5. Produkti pirolize (biougljen, bioulje i rezidualni plinovi)

Piroliza je termokemijski postupak koji se izvodi bez prisustva kisika na temelju kojega se mogu dobiti tri različita konačna produkta - bioulje, biougljen i rezidualni plin. Svojstva biougljena uvelike ovise o vrsti biomase. Prema tome, karakterizacija i stjecanje jasnog znanja o lignoceluloznom sastavu poljoprivredne biomase u postupku njenog pretvaranja u biougljen je kritično za razumijevanje mehanizama reakcija i procesa pougljavanja, te je vrlo važno za samo djelotvornu uporabu istog kao i pružanje detaljnije baze podataka lignoceluloznog sastava za kvantifikaciju biougljena i njegovih svojstava (Antonović i sur., 2016.) Nadalje, jasno je da strategija obnovljivih izvora energije ima tendenciju ublažiti emisije stakleničkih plinova i usporiti klimatske promjene. Jedan od takvih pristupa je proizvodnja biougljena koji je glavni nusproizvod pirolize (termokemijskog pretvaranja) biomase te bioulje i rezidualni plinovi (Brown i sur., 2011). Biougljen se može koristiti kao gorivo u obliku briketa ili u obliku mulja, ili se može nadograditi na aktivnom ugljenu i koristiti u postupcima pročišćavanja te se također koristi kao poboljšivač tla. Biougljen se najčešće primjenjuje za aplikaciju na poljoprivrednim površinama s ciljem poboljšanja kvalitete tla (Bilandžija, 2017; Qian i sur., 2015), ali se može koristiti i kao sirovina za proizvodnju energije (Lehmann i Joseph, 2009; Özbay, 2015).

U ovom istraživanju, svaka istraživana sirovina bila je zastupljena s jednim uzorkom po tretmanu. Korišteni su prethodno prosijani uzorci na veličnu česticu od 630 μm pošto veličina čestica sirovine ima značajan utjecaj na proces pirolize, jer utječe na stupanj zagrijavanja u reaktoru. Veće čestice ($>630 \mu\text{m}$) smanjuju stupanj zagrijavanja i povećavaju količinu proizvedenog biougljena. Manje čestice ($<630 \mu\text{m}$) pogoduju razgradnji ugljikovodika s povećanim sadržajem vodika, budući da je vrijeme zadržavanja hlapivih tvari u reaktoru duže (Jurišić i sur., 2016; Zanzi, 2001). Onay i Kockar (2003) su također u svojem istraživanju pirolize dokazali da veličina čestica utječe na prinos biougljena i bioulja odnosno da je porastom veličine čestica rastao je i udio produkata pirolize. Sukladno tablici 5 sve tri kulture prema udjelu biougljena u konačnom produktu spadaju u okvire brze pirolize ($\sim 500^\circ\text{C}$) (Jahirul i sur., 2012). Pirolitičko izgaranje ljuski lješnjaka rezultira udjelom biougljena od 28,23%, a bioulja 53,24 %, kod ljuski oraha biougljena 32,87%, a bioulja 52,13 %, dok je kod ljuski badema udio biougljena nakon pirolize iznosio 26,49%, a bioulja 50,76 %. Uspoređujući s produktima pirolize drva bora (Mohan i sur., 2006) gdje je udio bioulja (25%) i biougljena (23%) znatno niži od analiza važnijih poljoprivrednih kultura s produktima pirolize ljuski orašastih plodova (Krička i sur. 2016.) gdje su rezultati udjela biougljena od 50,86 % za ljuske oraha, 62,09 % za ljuske lješnjaka 63,09 % te ljuske badema. Sličan je udio biougljena i kod koštica trešanja (61,11 %) i višanja (64,89 %) (Jurišić i sur., 2016.) koji je znatno viši od vlastite analize, ali s također jednako toliko nižim udjelom bioulja gdje je kod koštica trešanja iznosio 29,38 %, a kod koštica višanja 29,90 %. Unatoč tome analizirana biomasa predstavlja obećavajući materijal za daljnja pirolitička i energetska istraživanja. Prilikom izvođenja pirolize potrebno je voditi računa o dovoljnoj količini ulazne sirovine ($>10 \text{ g}$) te se preporučuje raditi odvagu hladila i ostalog staklenog pirolitičkog pribora prije i nakon izgaranja zbog eventualnih naslaga bioulja u unutrašnjosti istih. Također,

radi ublažavanja energetskog gubitka prilikom utroška energije za proces pirolize trebaju se koristiti sirovine sa sadržajem vlage <10% (Laird i sur., 2011).

Pretpostavka za energetsku iskoristivost biougljena su: nizak sadržaj pepela i fiksiranog ugljika, viši sadržaj koksa te viši HHV. Usporedbom podataka između tablice 4 i tablice 5 može su uočiti poželjno povećanje fiksiranog ugljika i koksa, ali i nepoželjno povećanje udjela pepela kod svih istraživanih sirovina.

Ogrjevna vrijednost fosilnog ugljena veća je od ogrjevnosti biougljena te uglavnom iznosi oko 28-40 MJ/kg. U provedenim istraživanjima biougljena nakon pirolize drvnih ostataka, ogrjevna vrijednost kretala se u rasponu od 20-30 MJ/kg (Sukiran i sur., 2011.; Anderson i sur., 2013.) Biougljen je po svom sastavu vrlo heterogen, a sastoji se od stabilnih i reaktivnih komponenti. Sukladno navedenom, može se reći da dobiveni biougljen kvalitetom odgovara onim tipovima biougljena iz poljoprivredne biomase, koji su se u istraživanjima pokazali poboljšivačima tla (Verheijen i sur., 2010), a koji ukazuju da se sadržaji pepela, fiksiranog ugljika i hlapive tvari kreću u granicama očekivanog (pepeo od 0,5-5 %, fiksirani ugljik 50-90 % te hlapive tvari od 0-40 %). Utvrđeno je povećanje pepela kod svakog uzorka pa tako kod ljuski lješnjaka zabilježeno je povećanje s 2,26 % na 3,08 %, ljuski oraha s 1,98 % na 2,89 % te ljuski badema s 2,53 % na 3,59 % što nije toliko značajno da bi se kvaliteta goriva dovela u pitanje. Povećanje u udjelu pepela utvrdili su i Jurišić i sur. (2016) analizirajući biougljen koštica trešanja (2,79 %) i višanja (3,67 %), Hernandez-Mena L. i sur. (2014) kod bambusa 3,9%, Bilandžija i sur. (2017) kod badema (9,67%), vinove loze (9,00 %), masline (7,48 %) i smokve (20,06 %) te Özçimen i Meriçboyu (2010) kod koštica marelica (8,47 %). Iako se ovdje radi o relativno velikom povećanju pepela, to ne bi trebalo biti limitirajući faktor za energetsko iskorištenja analiziranog biougljena u procesima izgaranja i su-izgaranja, obzirom da su Orlović-Leko i sur. (2015) utvrdili udio pepela u smeđem ugljenu u rasponu od 8,00% do 8,56% te lignitu od 10,00% do 20,20%. Iz tablice 8. vidljivo je da je udio koksa u provedenim analizama kod ljuske oraha najviši (78,03%) koji je kao parametar u biougljenu poželjan u što većem udjelu, a proporcionalno s njime i udio fiksiranog ugljika je najmanji kod iste sirovine što je također poželjno u pogledu energetske iskoristivosti biougljena.

7. ZAKLJUČAK

U ovom istraživanju provedene su analize biomase ljuski važnijih orašastih plodova s ciljem utvrđivanja potencijala za proizvodnju energije postupcima izravnog sagorijevanja te njenog pirolitičkog izgaranja. Ljuske orašastih plodova kultura *Prunus dulcis*, *Corylus avellane* i *Juglans regia* predstavljaju kulture čija biomasa ima visok potencijal korištenja za izravno izgaranje ako uzmemo u obzir njihova goriva svojstva kao i potencijalno nepoželjne komponente sirovine. Nakon utvrđivanja potencijala neposrednog izgaranja, uslijedio je postupak pirolize istraživane biomase, gdje su ljuske lješnjaka, badema i oraha uspješno konvertirane u visokovrijedne sirovine za dobivanje energije, biouglje kao energenta te biougljen kao proizvod dodane vrijednosti. Dobiveni ukupni prinosi produkata pirolize odgovaraju onim vrijednostima poljoprivrednih ostataka koji su već prethodno istraženi.

Na temelju provedenih vlastitih istraživanja vrijede sljedeći zaključci:

- I. Biomasa ljuski lješnjaka analizom sastava te usporedbom s ostalim kulturama predstavlja najkvalitetniju kulturu za izravno izgaranje.
- II. Biomasa ljuski oraha u usporedbi s drugim kulturama potencijalno predstavlja kulturu s najvišim prinosom biougljena u procesu pirolitičkog izgaranja.
- III. Biomasa ljuski lješnjaka u usporedbi s drugim kulturama potencijalno predstavlja kulturu s najvišim prinosom biouglja u procesu pirolitičkog izgaranja.
- IV. Biougljen ljuski oraha karakterizira najviša energetska iskoristivost u odnosu na druge analizirane sirovine.
- V. Dobiveni rezultati potvrdili su potencijal ljuski važnijih orašastih plodova u smislu energetski visokovrijedne i ekološki prihvatljive sirovine za proizvodnju energije.
- VI. Određena odstupanja kod usporedbe s literaturnim vrijednostima mogu biti rezultat različitih lokacija uzgoja s obzirom na to da klima, tlo i reljef kao i sama agrotehnika utječu na kemijske karakteristike biljaka.

8. LITERATURA

1. Abreu-Naranjo, R. (2012). Utilizacion energetica de la biomasa ligno-celulosica obtenida del *Dichrostachys cinerea* mediante procesos de termodescomposicion. Dipartimento di Scienze Agrarie, Alimentari e Ambientali, Universita Politecnica delle Marche, Marche, Italy.
2. Açıkalın, K. (2011). Thermogravimetric analysis of walnut shell as pyrolysis feedstock, *J Therm Anal Calorim*, Vol. 105, 145-150
3. Akhtar, J., Amin, N.S. (2012). A review on operating parameters for optimum liquid oil yield in biomass pyrolysis. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 16: 5101–5109.
4. Anderson, N., Greg, J., Jones, J. G., Page-Dumroese, D., McCollum, D., Baker, S., Loeffler, D., Chung, W. (2013). A comparison of producer gas, biochar, and activated carbon from two distributed scale thermochemical conversion systems used to process forest biomass. *Energies*. 6: 164-183.
5. Antal, M. J., Grønli, M. (2003). The art, science, and technology of charcoal production. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 42(8), 1619-1640.
6. Antonović, A., Krička, T., Matin, A., Jurišić, V., Bilandžija, N., Voća, N., Stanešić, J. (2016). Biochar quantification and its properties in relation to the raw material. 52nd Croatian and 12th international symposium on agriculture. 445-449
7. Antonović, A., Krička, T., Matin, A., Voća, N., Jurišić, V., Bilandžija, N., Grubor, M., Stanešić, J. (2017). Lignocellulosic composition of some important oilseeds and grains Biomass in the Republic of Croatia. 52nd Croatian and 12th international symposium on agriculture. 623-627
8. Balat, M., Balat, M., Kırtay, E., Balat, H. (2009). Main routes for the thermo-conversion of biomass into fuels and chemicals. Part 1: Pyrolysis systems. *Energy Conversion and Management*, 50(12), 3147-3157.
9. Biedermann F., Obernberger I. (2005). Ash Related Problems During Biomass Combustion. Possibilities for Sustainable Ash Utilisation. Institute Agrotechnology and Food Innovations-Biobased Products. Austrian Bioenergy Center. Austria.
10. Bilandžija N. (2015). Potencijal vrste *Miscanthus x giganteus* kao energetske kulture u različitim tehnološkim i agroekološkim uvjetima. Doktorski rad Agronomski fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, Hrvatska.
11. Bilandžija N., Jurišić V., Voća N., Leto, J., Matin A., Antonović, A., Krička T. (2016). Lignocelulozni sastav trave *Miscanthus x giganteus* u odnosu na različite tehnološke i agroekološke uvjete. 450-454.
12. Bilandžija N., Voća N., Krička T., Matin A., Jurišić V. (2012). Energy potential of fruit tree pruned biomass in Croatia. *Spanish J Agr Res*. 10 (2): 292-298.

13. Bilandžija, N., Voća, N., Jelčić, B., Jurišić, V., Matin, A., Grubor, M., Krička, T. (2018). Evaluation of Croatian agricultural solid biomass energy potential. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 93: 225-230.
14. Bridgwater, (2003.). A.V. Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass. 2-3, s.l. : Chemical Engineering Journal, Vol. 91. 87-102
15. Bridgwater, A. V. (2004). Biomass fast pyrolysis. *Thermal science*, 8(2), 21-49.
16. Brown, R.C. (2011). Thermocemichal processing of biomass: Conversion into fuels, chemicals and power. Faculty of Bioscience Engineering, Ghent University, Ghent, Belgium.
17. Catalá-López, F., Contreras, M. (2008). Plan Nacional de Investigación Científica, Desarrollo e Innovación Tecnológica 2008-2011: una oportunidad para la investigación en cuidados de salud. *Enfermería Clínica*, 18(3), 147-155.
18. Cattolica, R., Seiser, R., Jenkins, B. (2016). Increasing renewable energy by almond shell gasification. *Almond Biomass Characterization Report*.
19. Ceylan S., Topçu Y. (2014). “Pyrolysis kinetics of hazelnut husk using thermogravimetric analysis”, *Bioresource Technology*, 156:182–188
20. Chen, P., Cheng, Y., Deng, S., Lin, X., Huang, G., R. Ruan. (2010). Utilization of almond residues. 4, s.l.: *Int J Agric&Biol Eng.*, Vol. 3.
21. Chiaramonti, D., Oasmaa, A., Solantausta, Y. (2007). Power generation using fast pyrolysis liquids from biomass. *Renewable and sustainable energy reviews*, 11(6), 1056-1086.
22. Communication from The Commission. (2010). Europe 2020. A Strategy for Smart, Sustainable and Inclusive Growth. European Commission. Brussels, 3.
23. Delomez, Y. (2012). Renewable energy in Croatia. Embassy of Belgium in Croatia–Economic and Commercial Office.
24. Demirbas, A. (2000). Recent advances in biomass conversion technologies. *Energy Edu. Sci. Technol*, 6, 19-40.
25. Demirbaş, A. (2002). Fuel Characteristics of Olive Husk and Walnut, Hazelnut, Sunflower, and Almond Shells. : *Energy Sources*, Vol. 24. 215-221
26. Demirbas, A. (2004). Combustion characteristics of different biomass fuels. *Progress in energy and combustion science*, 30(2), 219-230.
27. Demirbas, A. (2007). The influence of temperature on the yields of compounds existing in bio-oils obtained from biomass samples via pyrolysis. *Fuel Processing Technology*, 88(6), 591-597.
28. Demirbas, M.F., Balat, M., Balat, H. (2009). Potential contribution of biomass to the sustainable energy development *Energy Convers Manag.* 50, 1746–1760
29. EC (2006). Commission of the European Communities, Communication from the Commission An EU Strategy for Biofuels. COM (2006) 34 final.

30. Eriksson, G., Grimm, A., Skoglund, N., Boström, D., Ohman, M. (2012). Combustion and fuel characterisation of wheat distillers dried grain with solubles (DDGS) and possible combustion applications. *Fuel*, 102: 208-220.
31. European Commission. Commission and its priorities. Climate strategies and targets. (2015), <https://ec.europa.eu/clima/policies/strategies_hr> Pristupljeno 10.07.2018.
32. Ferrero, F. (2007). "Dye removal by low cost adsorbents: Hazelnut shells in comparison with wood sawdust", *Journal of Hazardous Materials*, 142:144-152
33. Field, C. B., Campbell, J. E., Lobell, D. B. (2008). Biomass energy: the scale of the potential resource. *Trends in ecology & evolution*, 23(2), 65-72.
34. Fisher, T., Hajaligol, M., Waymack, B., Kellogg, D. (2002). Pyrolysis behavior and kinetics of biomass derived materials. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 62(2), 331-349.
35. Font, R., Marcilla, A., Devesa, J., Verdu, E. (1994). Gas production by almond shell pyrolysis at high temperature. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 28(1): 13–27
36. Francescato, V., Antonini, E., Bergomi, L., Metschina, C., Schnedl, C., Krajnc, N., Stranieri, S. (2008). *Wood Fuels Handbook. Production, Quality Requirements, Trading*. AIEL–Italian Agriforestry Energy Association, Legnaro, Italy.
37. Franzaring, J., Holz, I., Müller, M., Kauf, Z., Fangmeier, A. (2013). Reaktionen der Energiepflanzen Sida und Silphie auf erhöhte Temperaturen, reduzierte Niederschläge und den CO₂-Düngeeffekt.
38. García, R., Pizarro, C., Lavín, A. G., Bueno, J. L. (2012). Characterization of Spanish biomass wastes for energy use. *Bioresource technology*, 103(1), 249-258.
39. Ghaffar, S.H. and Fan, M. (2013). "Structural analysis for lignin characteristics in biomass straw", *Biomass and Bioenergy*, 57:264-279.
40. Glassman (2008). *Combustion*. Elsevier Inc. San Diego. USA.
41. González, J.F., Ganaín, J., Ramiro, A., González-García, C.M., Encinar, J.M., Sabio, E., Román, S. (2006). Almond residues gasification plant for generation of electric power. Preliminary study. s.l. : *Fuel Processing Technology*, Vol. 87. 149-155.
42. Granatstein, D., Kruger, C., Collins, H., Garcia-Perez, M., Yoder, J. (2009). Use of biochar from the pyrolysis of waste organic material as a soil amendment. Center for Sustaining Agric. Nat. Res. Washington State University, Wenatchee, WA. WSDA Interagency Agreement. C, 800248.
43. Gray, K.A., Zhao, L., Emptage, M. (2006). *Bioethanol*. *Curr. Opin. Chem. Biol.* 10: 141-146.
44. Hernandez-Mena, L.E., Pécoraa, A.B., Beraldob, A. L. (2014). Slow pyrolysis of bamboo biomass: Analysis of Biochar Properties. *Chemical Engineering Transactions*, vol. 37, 115-120.
45. Hodgson, E. M., Fahmi, R., Yates, N., Barraclough, T., Shield, I., Allison, G., ... Donnison, I. S. (2010). Miscanthus as a feedstock for fast-pyrolysis: does agronomic treatment affect quality?. *Bioresource Technology*, 101(15), 6185-6191.

46. Jahirul, M. I., Rasul, M. G., Chowdhury, A. A., Ashwath, N. (2012). Biofuels production through biomass pyrolysis—a technological review. *Energies*, 5(12), 4952-5001.
47. Janušić, V., Ćurić, D., Krička, T., Voća, N., Matin, A. (2008). Predtretmani u proizvodnji bioetanola iz lignocelulozne biomase. *Poljoprivreda*, 14(1): 53-58.
48. Jenkins, B., Baxter, L. L., Miles, T. R. (1998). Combustion properties of biomass. *Fuel processing technology*, 54(1), 17-46.
49. Jindo, K., Mizumoto, H., Sawada, Y., Sanchez-Monedero, M. A., Sonoki, T. (2014). Physical and chemical characterization of biochars derived from different agricultural residues. *Biogeosciences*, 11(23), 6613-6621.
50. Jørgensen, U. (2011). Benefits versus risks of growing biofuel crops: the case of *Miscanthus*. *Current Opinion in Environmental Sustainability*, 3(1), 24-30.
51. Jurišić, V., Krička, T., Matin, A., Bilandžija, N., Antonović, A., Voća, N., Torić, T. (2016). Proizvodnja energije i proizvoda dodane vrijednosti pirolizom koštice trešnje i višnje. *Zbornik radova, 51. hrvatskog i 11. međunarodnog simpozija agronoma*. 475 – 479.
52. Kaya, N., Yildiz, Z., Ceylan, S. (2017). “Preparation and characterisation of biochar from hazelnut shell and its adsorption properties for methylene blue dye”, *Journal of polytechnic*.
53. Khan, J. A., Hane, S. (2011). Antibacterial properties of *punica granatum* peels.
54. Kim, J.W., Sohn, M.H., Kim, D.S., Sohn, S.M. and Kwon, Y.S. (2001). “Production of granular activated carbon from waste walnut shell and its adsorption characteristics for Cu²⁺ ion”, *Journal of Hazardous Materials*, 85:301-315.
55. Kisić, I. (2012). Sanacija onečišćenog tla. *Agronomski fakultet Sveučilišta u Zagrebu*.
56. Kreil, K., Broekema, S., Energy, G. R., Benson, S., Laumb, M. (2010). *Analysis Report: Chemical And Heat Value Characterization Of Perennial Herbaceous Biomass Mixtures*.
57. Krička, T., Jurišić, V., Matin, A., Bilandžija, N., Antonović, A. (2016). Mogućnosti pretvorbe i iskorištenja ostataka poljoprivredne biomase nakon procesa pirolize. *Zbornik radova, 51. hrvatskog i 11. međunarodnog simpozija agronoma*. 485-488.
58. Krička, T., Kiš, D., Jurišić, V.; Bilandžija, N., Matin, A., Voća, N. (2014). Ostaci poljoprivredne proizvodnje kao visokovrijedni “zeleni” energent u istočnoj Hrvatskoj. *Poljoprivreda i šumarstvo kao proizvođači obnovljivih izvora energije*. Hrvatska Akademija znanosti i umjetnosti, Zagreb.
59. Krička, T., Tomić, F., Voća, N., Jukić, Ž., Janušić, V., Matin, A. (2007): Proizvodnja obnovljivih izvora energije u EU, *Zbornik radova znanstvenog skupa Poljoprivreda i šumarstvo kao proizvođači obnovljivih izvora energije*, Hrvatska akademija znanosti i umjetnosti, Zagreb, Hrvatska, 9-16.
60. Krička, T., Voća, N., Jukić, Ž., Janušić, V., Matin, A. (2006): Iskustva u proizvodnji i iskorištavanju obnovljivih izvora energije u Europskoj Uniji. *Krmiva* 48 (1): 49-54.

61. Krička, T., Voća, N., Jurišić, V., Matin, A., Bilandžija, N., Antonović, A., Slipčević, D. (2017). Pretvorba poljoprivrednih ostataka i energetske kulture u energiju i proizvode dodane vrijednosti – biouglje i biougljen. Zbornik radova, 52. hrvatskog i 12. međunarodnog simpozija agronoma. 659-663.
62. Kwapinski, W., Byrne, C. M., Kryachko, E., Wolfram, P., Adley, C., Leahy, J. J., Hayes, M. H. B. (2010). Biochar from biomass and waste. Waste and Biomass Valorization, 1(2), 177-189.
63. Laird, D. A., Brown, R. C., Amonette, J. E., Lehmann, J. (2009). Review of the pyrolysis platform for coproducing bio-oil and biochar. Biofuels, Bioproducts and Biorefining, 3(5), 547-562.
64. Laird, D. A., Rogovska, N. P., Garcia-Perez, M., Collins, H. P., Streubel, J. D., Smith, M. (2011). Pyrolysis and biochar—opportunities for distributed production and soil quality enhancement. In sustainable alternative fuel feedstock opportunities, challenges and roadmaps for six US regions, in proceedings of the sustainable feedstocks for advanced biofuels workshop (pp. 257-281). Atlanta, GA: SWCS publisher.
65. Lange, J. P. (2007). Lignocellulose conversion: an introduction to chemistry, process and economics. Biofuels, bioproducts and biorefining, 1(1): 39-48.
66. Lee, R. A., Lavoie, J. M. (2013). From first-to third-generation biofuels: Challenges of producing a commodity from a biomass of increasing complexity. Animal Frontiers, 3(2), 6-11.
67. Lee, Y., Park, J., Ryu, C., Gang, K. S., Yang, W., Park, Y. K., Hyun, S. (2013). Comparison of biochar properties from biomass residues produced by slow pyrolysis at 500 C. Bioresource technology, 148, 196-201.
68. Lehmann, S. i Joseph, J. (2009). Biochar for environmental management: science and technology. Book. London – U.K. ISBN: 978-1-84407-658-1, (154).
69. Lewandowski I. i Heinz A. (2003). Delayed harvest of miscanthus - influences on biomass quantity and quality and environmental impacts of energy production. European Journal of Agronomy, 19: 45 – 63.
70. Matin, A., Krička, T., Antonović, A., Voća, N., Jurišić, V., Bilandžija, N., Pankretić, I., Grubor, M., Slipčević, D. (2017). Iskoristivost zobi u nutritivne i energetske svrhe. Zbornik radova, 52. hrvatskog i 12. međunarodnog simpozija agronoma. 664-668.
71. Matin, A., Krička, T., Jurišić, V., Bilandžija, N., Voća, N., Mrkšić, J. (2013). Energetska iskoristivost ljuske oraha i lješnjaka. Zbornik radova, 48. hrvatskog i 8. međunarodnog simpozija agronoma. 836-840.
72. McKendry, P. (2002). Energy production from biomass (part 2): conversion technologies. Bioresource technology, 83(1), 47-54.
73. Mohan, D., Pittman, C. U., Steele, P. H. (2006). Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: a critical review. Energy & fuels, 20(3), 848-889.

74. Naik, S. N., Goud, V. V., Rout, P. K., Dalai, A. K. (2010). Production of first and second generation biofuels: a comprehensive review. *Renewable and sustainable energy reviews*, 14(2), 578-597.
75. Nanda, S., Mohanty, P., Pant, K.K., Naik, S., Kozinski, J.A., Dalai, A.K. (2013). Characterization of North American lignocellulosic biomass and biochars in terms of their candidacy for alternate renewable fuels. *BioEnergy Research*. 6 (2):663-677.
76. Niu, Y.Q., Tan, H.Z., Wang, X.B., Liu, Z.N., Liu, H.Y., Liu, Y., Xu, T.M. (2010). Study on fusion characteristics of biomass ash. s.l.: *Bioresour.Technol.*, Vol. 101, pp. 9373-9381.
77. Olesen, P. O., Plackett, D. V. (1999). Perspectives on the performance of natural plant fibres. In *Natural Fibres Performance Forum* 28.
78. Onay, O., Kockar, O.M. (2003): Slow, fast and flash pyrolysis of rapeseed, *Renewable Energy* 28, 2417–2433.
79. Orlović-Leko, P., Trkmić, M., Galić, I, Bakija A. (2015): Emisijski faktori CO₂ ugljena. *Kem. Ind.* 64(3-4): 143–149.
80. Özbay, G. (2015). Pyrolysis of Firwood (*Abies bornmülleriana* Mattf.) Sawdust: Characterization of Bio-Oil and Bio-Char. *Drvna industrija*. 66(2): 105-114.
81. Özçimen, D., Ersoy-Meriçboyu, A. (2010). Characterization of biochar and bio-oil samples obtained from carbonization of various biomass materials. *Renewable Energy*, 35(6), 1319-1324.
82. Palm, M.O., Marangoni, C., Souza, O., Sellin, N. (2017). Physicochemical characterization of waste from vegetal extracts industry for use as briquettes.
83. Parmar, K. (2017). Biomass - An overview on composition characteristics and properties. *IRA-International journal of applied sciences*, 7(1), 42-51.
84. Potters, G., Van Goethem, D., Schutte, F. (2010). Promising biofuel resources: lignocellulose and algae. *Nature Education*, 3(9), 14.
85. Qian, K., Kumar, A., Zhang, H., Bellmer, D., Huhnke, R. (2015). Recent advances in utilization of biochar. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 42: 1055–1064.
86. Quaak, P., Knoef, H., & Stassen, H. E. (1999). *Energy from biomass: a review of combustion and gasification technologies* (Vol. 23). World Bank Publications.
87. Ross, C. J. (2008). *Biomass Drying and Dewatering for Clean Heat & Power*. Northwest CPH Application Center. USA.
88. Rudolf, D., Rismondo Berket, M., Cambj, N., Grabovac, I., Mandić Hekman, I., Ibler, V., Roggemann, H. (2014). Ugovor o pristupanju Republike Hrvatske Europskoj uniji. *Adrias*, (19), 1-437.
89. Savova, D., Apak, E., Ekinci, E., Yardim, F., Petrov, N., Budinova, T., Razvigorova, M., Minkova V. (2001). “Biomass conversion to carbon adsorbents and gas”, *Biomass and Bioenergy*, 21:133-142.
90. Scarlat, N., Dallemand, J. F., Monforti-Ferrario, F., Banja, M., Motola, V. (2015). Renewable energy policy framework and bioenergy contribution in the European

- Union—An overview from National Renewable Energy Action Plans and Progress Reports. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 51, 969-985.
91. Sukiran, M., Kheang, L., Bakar, N., May, C. (2011). Production and characterization of bio-char from the pyrolysis of empty fruit bunches. *American Journal of Applied Sciences*. 8: 984–988.
92. Uzun, B.B., Yaman, E. (2014). Thermogravimetric characteristics and kinetics of scrap tyre and *Juglans regia* shell co-pyrolysis, *Waste Management & Research*, 32(10), 961-970.
93. Uzun, B.B., Yaman, E. (2015). Thermogravimetric pyrolysis of walnut shell an assessment of kinetic modeling.
94. Vanloo, S., Koppejan, J. (2002) *Handbook of biomass combustion and co-firing*. Twente University Press. Netherlands.
95. Vassilev, S.V., Baxter, D., Vassileva, C.G., Andersen, L.K. (2010). An overview of the chemical composition of biomass. *Fuel*, 89: 913-933.
96. Venderbosch, R. H., Prins, W. (2010). Fast pyrolysis technology development. *Biofuels, bioproducts and biorefining*, 4(2), 178-208.
97. Verheijen, F., Jeffery, S., Bastos, A.C., van der Velde, M., Dias, I. (2010). Biochar application to soils. A critical scientific review of effects on soil properties, processes and functions. JRC Scientific and Technical Reports. EK, DG JRC. Italija.
98. Yaman, S. (2004). Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks. *Energy Conversion and Management* 45: 651–671.
99. Zanzi, R.V. (2001). *Pyrolysis of biomass*. Disertacija. Royal Institute of Technology, Stockholm, Švedska.

Životopis

Mirza Nuhbegović rođen je 25. ožujka 1992. godine u Zagrebu. Osnovnu školu Tituša Brezovačkog pohađa u Zagrebu, nakon čega 2007. godine upisuje IX. gimnaziju u Zagrebu gdje 2011. godine polaže državnu maturu. Nakon završene srednje škole upisuje Agronomski fakultet Sveučilišta u Zagrebu, gdje se odlučuje za smjer Poljoprivredna tehnika, kojeg završava na temu rada „Prednosti novih generacija opreme za aplikaciju pesticida“. Nakon završenog preddiplomskog studija „Poljoprivredne tehnike“, opredjeljuje se za diplomski studij usmjerenja „Mehanizacija“. U sklopu međunarodne organizacije „CCUSA“ prijavljuje se za „Work experience USA“ program gdje stječe internacionalno radno iskustvo u multikulturalnoj sredini. U slobodno vrijeme uživa baviti se sportom, prvenstveno košarkom, glazbom te proučavati domaću i stranu literaturu. Aktivno se služi tečnim engleskim jezikom u govoru i pismu. Član je studentske udruge „Klub studenata agronomije“.